

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЕДУЩИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ» (АО «ВНИИХТ»)

На правах рукописи

Заварзин Семен Витальевич

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ С
БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДЛЯ ЗАДАЧ ПЕРЕРАБОТКИ
ОБЛУЧЕННОГО НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность: 02.00.14 – Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН,

доктор химических наук

Масленников Александр Глебович

главный научный сотрудник АО «ВНИИНМ»,

доктор химических наук

Ананьев Алексей Владиленович

МОСКВА – 2019

Оглавление

Введение.....	4
Список сокращений и терминов.....	9
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1. Виды топлива для реакторов на быстрых нейтронах.....	10
1.2. Накопление благородных металлов в отработавшем ядерном топливе ..	12
1.3. Химическое состояние благородных металлов в отработавшем топливе	16
1.4. Методы переработки СНУП ОЯТ	20
1.5. Физические свойства интерметаллических соединений U и Pu с благородными металлами.....	36
1.6. Методы синтеза ИМС U и Pu с благородными металлами	42
1.7. Химические и электрохимические свойства интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами.....	45
1.7.1. Электрохимические свойства $PuPd_3$ в расплавах хлоридов щелочных металлов	45
1.7.2. Химические и электрохимические свойства соединений URu_3 , URh_3 и UPd_3 в водных растворах азотной кислоты.....	46
Глава 2. Методическая часть.....	50
2.1. Исходные материалы и их подготовка	50
2.2. Оборудование для анализа химического и фазового состава образцов ИМС.....	50
2.3. Электрохимическое оборудование.....	51
2.3.1. Оборудование для изучения электрохимических свойств $PuPd_3$ в расплавленной эвтектике $3LiCl-2KCl$	51
2.3.2. Оборудование для изучения поведения ИМС URu_3 , URh_3 и UPd_3 в азотнокислых растворах	54
2.4. Аналитический контроль	55
Глава 3. Синтез интерметаллических соединений и анализ полученных образцов.....	56
3.1. Синтез интерметаллических соединений	56

3.1.1. Получение ИМС плутония с палладием и изготовление из него электрода для электрохимических исследований	56
3.1.2. Получение ИМС урана с благородными металлами	59
3.2. Изучение химического и фазового состава ИМС актинидов с благородными металлами, полученных разными методами	60
Глава 4. Электрохимические свойства $PuPd_3$ в расплаве $3LiCl-2KCl$	68
Глава 5. Поведение интерметаллических соединений урана с благородными металлами в азотнокислых растворах	82
5.1. Подбор материала держателя	82
5.2. Электрохимические измерения	87
5.2.1. Электрохимические свойства UPd_3	87
5.2.2. Электрохимические свойства URu_3	98
5.2.3. Электрохимические свойства URh_3	109
5.3. Растворение ИМС	117
5.3.1. Химическое растворение UPd_3	117
5.3.2. Электрохимическое растворение URu_3	124
5.3.3. Эксперименты по растворению URh_3	135
Выводы	138
Список литературы	140

Введение

В Российской Федерации реализовывалась программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года» по ускоренному развитию атомной энергетики, ориентированной на замкнутый ядерный топливный цикл на базе реакторов на быстрых нейтронах с нитридным смешанным уран-плутониевым топливом. Программа предполагает разработку и создание реактора на быстрых нейтронах естественной безопасности со свинцовым теплоносителем и пристанционного модуля переработки, включающего линии фабрикации/рефабрикации топлива и обращения с ОЯТ и РАО, что требует разработки технологий, отвечающих современным требованиям.

Целью проводимых по данной программе НИОКР, в частности, являются создание технологий переработки нитридного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, испытание отдельных узлов промышленного оборудования, экспериментальное подтверждение технологических и конструкторских разработок оборудования гидрометаллургического передела МП ОДЭК и определение возможности использования пирохимических технологий в промышленном энергокомплексе.

Мировой опыт показал [1], что замыкание ЯТЦ возможно при переходе на «быструю» энергетику с использованием смешанных видов топлива. В рамках данной задачи наиболее перспективным представляется использование плотных видов топлива, к которым, в частности, относится СНУП, перерабатывать которые после облучения предполагается по пироэлектрохимической технологии основанной на электрорафинировании делящихся материалов в солевом расплаве. Вследствие накопления за долгое время большой базы знаний, вкупе с материальной базой не меньшее внимание уделяется более традиционным гидрометаллургическим методам переработки, основанным на пурекс-процессе.

Среди продуктов деления, образующихся при выгорании нитридного топлива и вносящих существенный вклад в общую радиоактивность и остаточное тепловыделение ОЯТ, особое место занимают благородные металлы рутений, родий и палладий. Данные металлы способны образовывать с ураном и плутонием интерметаллические соединения (ИМС), обладающие устойчивостью, сопоставимой с устойчивостью нитридов данных актинидов. Предполагается, что именно ИМС с ураном и плутонием являются основной формой нахождения БМ в отработавшем топливе. Это приводит к тому, что, например, в процессе электрорафинирования СНУП ОЯТ часть делящегося материала удерживается в анодном шламе.

Для разработки эффективных методов количественного извлечения урана и плутония в ходе переработки отработавшего нитридного топлива методами пироэлектрохимии или гидрометаллургии немаловажной является информация о поведении ИМС актинидов с благородными металлами в жидкосолевых системах и растворах азотной кислоты, что обеспечивает актуальность настоящей работы.

Цель работы

Создание научных основ для разработки технологии переработки облученного нитридного ядерного топлива.

Задача: Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений URu_3 , URh_3 , UPd_3 и $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$ и азотнокислых растворах электрохимическими методами.

Для решения поставленной цели необходимо:

- 1) Синтезировать и охарактеризовать ИМС урана и плутония с БМ. Изготовить электроды для электрохимических измерений;
- 2) Исследовать электрохимические свойства $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$;
- 3) Исследовать электрохимические свойства URu_3 , URh_3 и UPd_3 в растворах HNO_3 . Определить условия, при которых возможно извлечение урана из сплавов.

Научная новизна

Впервые получены экспериментальные данные об электрохимических свойствах PuPd_3 в расплавленной смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$. С помощью метода циклической вольтамперометрии определены потенциалы пиков анодного тока и область полного анодного растворения сплава. Установлено влияние температуры на процессы анодного окисления. Проведено исследование свойств PuPd_3 методом гальваностатического электролиза при 450°C и плотностях тока i 15,7 и 35,3 mA/cm^2 , установлены параметры выщелачивания плутония из сплава и полного растворения ИМС.

Впервые получены данные об электрохимических свойствах UPd_3 , URh_3 и URu_3 в растворах 0,5 – 8 моль/ дм^3 HNO_3 . С помощью метода линейной вольтамперометрии (ЛВ) были получены кривые анодного окисления для соединений UPd_3 , URh_3 и URu_3 . С помощью уравнения Тафеля вычислены электрохимические характеристики интерметаллидов в азотнокислых растворах: потенциал нулевого тока $E(i=0)$, плотность тока обмена i_0 , угол наклона анодной ветви «тафелевой» кривой b_a . Экспериментально проверена эффективность предложенных методов извлечения ЯМ из ИМС.

Практическая значимость

Представленные в данной работе исследования являлись частью НИОКР, проводимых в рамках проектного направления «Прорыв», посвященных разработке замкнутого ядерного топливного цикла для реакторов 4 поколения, работающих на основе перспективного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива. Результаты исследований вошли в отчеты по договорам № 44-12 от 13.06.2012 г. и № 128/2013 от 07.10.2013 г. между ФГБУН ИФХЭ РАН и АО ГНЦ НИИАР и по государственному контракту № Н.4х.44.9Б.16.1097 от 28.09.2016 г.. Основные практические результаты включали в себя следующее:

1. Апробированы методики синтеза образцов интерметаллических соединений $PuPd_3$, UPd_3 , URh_3 и URu_3 . Разработаны методики изготовления электродов из ИМС для проведения электрохимических измерений;

2. Обоснована возможность уноса части ЯМ, например, в виде нерастворимых остатков в гидрометаллургических или гибридных методах переработки СНУП ОЯТ;

3. Разработаны рекомендации по растворению ИМС в солевой эвтектике и азотнокислых растворах.

Основные положения, выносимые на защиту

- результаты синтеза ИМС $PuPd_3$, UPd_3 , URh_3 и URu_3 , оценка апробированных методик с точки зрения качества получающегося продукта и возможности изготовления электродов для электрохимических измерений;

- результаты исследования электрохимического поведения $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$, полученные автором потенциалы анодного окисления входящих в состав сплава фаз с различным обогащением по плутонию;

- материальный баланс анодного растворения $PuPd_3$ в расплаве $3LiCl - 2KCl$;

- полученные автором коррозионные характеристики соединений UMe_3 ($Me=Ru, Rh, Pd$) в растворах HNO_3 ;

- результаты определения условий, обеспечивающих растворение соединений типа UMe_3 ($Me=Ru, Rh, Pd$).

Апробация работы и публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи и тезисы 12 докладов на конференциях. Все статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Результаты работы были представлены в виде устных докладов на 11 конференциях: Седьмая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012» (Москва, 2012), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2013» (Москва,

2013), Восьмая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2013» (Москва, 2013), 17-ая радиохимическая конференция «Radchem 2014» (Чехия, 2014), VI Российская молодежная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2014), 13-ая международная конференция «Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation» (Корея, 2014), Девятая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2014» (Москва, 2014), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), Конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли (Москва, 26-27 мая 2015), Одиннадцатая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2016» (Москва, 2016), Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017).

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 152 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной методикам эксперимента и трех глав, в которых изложены основные результаты с их обсуждением, и выводов. Список цитируемой литературы насчитывает 115 наименований. Работа содержит 17 таблиц и 49 рисунков.

Список сокращений и терминов

БМ – благородные металлы;

ГСЭ – гальваностатический электролиз;

ЗЯТЦ – замкнутый ядерный топливный цикл;

ИМС – интерметаллическое соединение;

ЛВ – линейная вольтамперометрия;

МА – минорные актиниды;

МОКС – смешанный оксид урана и плутония (Pu,U)O₂;

МП ОДЭК – модуль переработки опытно-демонстрационного энергокомплекса;

НИОКР – научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы;

ОЯТ – облученное ядерное топливо;

ПРЦ – потенциал разомкнутой цепи;

ПЯТЦ – пристанционный ядерный топливный цикл;

РАО – радиоактивные отходы;

РБН – реактор на быстрых нейтронах;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СНУП – смешанный нитрид урана и плутония (Pu,U)N;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЦВ – циклическая вольтамперометрия;

ЯМ – ядерный материал;

ЯТЦ – ядерный топливный цикл

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Виды топлива для реакторов на быстрых нейтронах

В настоящее время, когда человечество все ближе к исчерпанию ископаемого органического топлива, все острее встает вопрос о возможных альтернативных источниках энергии. На текущем этапе развития ядерная индустрия не может дать долгосрочное решение данной проблемы. Согласно «Красной книге по урану» [2], разведанного количества урана с ценой добычи менее 130 \$/кг хватит лишь на ближайшие 75 лет. При этом оценка строится из расчета потребления за 2004 год, а следовательно не учитывает возрастающие с каждым днем потребности человечества в электроэнергии.

По всей видимости, атомная промышленность, так или иначе, обречена развиваться в сторону реакторов на быстрых нейтронах (РБН), известных также как «реакторы-размножители». Дело в том, что, как и следует из названия, реакторы данного типа позволяют в процессе генерации электро- и тепловой энергии получать большее количество делящегося материала, нежели было загружено в реактор. После переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) этот делящийся материал можно снова вернуть в топливный цикл. Помимо этого, РБН позволяют использовать в качестве топлива не только редкий изотоп ^{235}U , но и ^{238}U , составляющий примерно 99,3% всего природного урана. Описанные два фактора позволят обеспечить энергобезопасность человечества на долгие столетия вперед. Неудивительно, что в последнее время снова возрастает количество НИОКР по данной тематике.

Таблица 1 – Физико-химические свойства некоторых видов топлива для РБН

	U-20%Pu- 10%Zr	UO ₂ - 20%PuO ₂	UN- 20%PuN	UC- 20%PuC
Плотность, г/см ³	14,1	9,3	13,1	12,4
Температура плавления, К	1350	3000	3035	2575
Теплопроводность, Вт/(смК)	0,16	0,023	0,26	0,20
Коэффициент линейного расширения, 1/К	17E-6	12E-6	10E-6	12E-6

Одним из важнейших направлений исследований является определение вида ядерного горючего, отвечающего требованиям «быстрой» энергетики. Среди возможных кандидатов можно выделить керамическое оксидное (МОКС-топливо), металлическое, карбидное и нитридное топливо. В табл. 1 сведены их физико-химические свойства [3,4].

Как видно из таблицы, МОКС-топливо обладает наименьшей плотностью и теплопроводностью по сравнению с остальными видами топлива. Это приводит к увеличению температуры в активной зоне, что в случае нештатной ситуации может привести к расплавлению оболочек ТВЭЛов [5]. Смешанный нитрид урана и плутония (СНУП) наоборот обладает высокой плотностью, наибольшей из всех кандидатов теплопроводностью, что делает его наиболее перспективным видом топлива для РБН. С точки зрения обеспечения пассивной безопасности нитридное топливо также обладает благоприятными характеристиками, поскольку имеет наименьшую положительную пустотную реактивность при любом изменении реактивности при выгорании топлива. Последнее дает возможность конструктивными методами обеспечить компромисс между нестационарным повышением мощности реактора и реакцией на потерю теплоносителя. Предполагается, что тепловая мощность АЭС с РБН, использующими в качестве топлива СНУП, может достигать 4000 МВт.

Перспективным может стать использование РБН с нитридным топливом для сжигания плутония и трансмутации минорных актинидов (МА). Во Франции действует программа CAPRA по разработке оптимального топлива для сжигания плутония в РБН. Одним из таких видов топлива для реактора Phenix является нитридное топливо с содержанием плутония до 65%, что обеспечивает сжигание от 90 до 100 кг Pu/(ТВг·час) [6]. В Японии разрабатывается несколько концепций нитридных топливных циклов для трансмутации долгоживущих МА [7].

1.2. Накопление благородных металлов в отработавшем ядерном топливе

Продукты деления (ПД) образуются в ходе выгорания ядерного топлива. Их содержание в горючем, а также их элементный состав меняется во времени и зависит от множества факторов, среди которых исходный состав топлива, степень выгорания и время выдержки отработавшего топлива. Чтобы оценить элементный состав ПД, воспользуемся величиной выхода продуктов деления. Данная величина показывает ожидаемое количество данного нуклида в пересчете на один акт распада ядра радиоактивного элемента. Стоит различать независимый и кумулятивный выход. Независимый выход нуклида учитывает лишь то количество радионуклидов, что являются первичными продуктами деления. Кумулятивный включает в себя также нуклиды, образующиеся из родительских атомов по цепочке распадов (в основном β^-)[5].

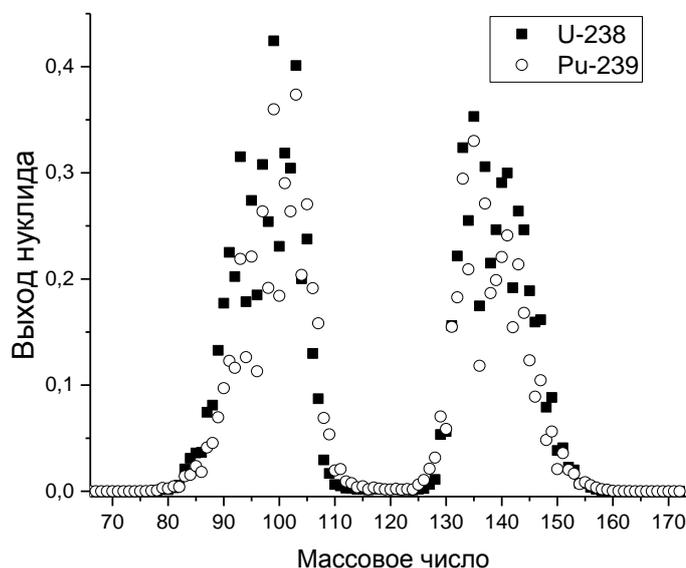


Рисунок 1 – Кумулятивный выход продуктов деления, вызванного действием потока нейтронов. Энергия взаимодействия 500 кэВ

На рис. 1 представлен график зависимости кумулятивного выхода продуктов деления от их массового числа, рассчитанного с помощью данных JENDL-4.0 Fission Yield Sublibrary и JENDL FP Fission Yields Data File 2011

(JENDL/FPY-2011) на сайте центра Nuclear Data Center Агентства по Ядерной Энергетике Японии [8]. Расчет производился для реакций деления ядер атомов U-238 и Pu-239 (основных делящихся компонентов смешанного топлива), вызванных действием нейтронного потока с энергией взаимодействия 500 кэВ. На графике можно выделить 2 основных пика. Первый находится в районе массового числа 100 и соответствует таким элементам, как Zr, Mo, Tc, БМ. В области второго пика (массовые числа 125-160) находятся элементы Xe, Cs, РЗЭ. Это означает, что именно данные элементы будут преимущественно образовываться в ходе выгорания ядерного горючего. В работе [9] приведены данные по независимому выходу продуктов деления, рассчитанные для легководных реакторов и реактора на быстрых нейтронах для топлива на основе UO₂ при различных степенях выгорания. Данные по некоторым элементам приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Выход продуктов деления при различных степенях выгорания топлива

	Выгорание, МВт·сутки/т				
	3630	10890	21780	33000	48000(РБН)
Zr	0,3038	0,2911	0,2788	0,2705	0,1939
Mo	0,1947	0,2178	0,2286	0,2305	0,2066
Tc	0,0591	0,0599	0,0588	0,0571	0,0580
Ru	0,1416	0,1418	0,1450	0,1464	0,2311
Rh	0,0188	0,0277	0,0281	0,0251	0,0585
Pd	0,0232	0,0391	0,0590	0,0761	0,1193
Xe	0,2621	0,2656	0,2687	0,2705	0,2283
Cs	0,1415	0,1454	0,1448	0,1419	0,2009
Ce	0,1802	0,1608	0,1462	0,1385	0,1264
Nd	0,1500	0,1634	0,1734	0,1793	0,1448

Приведенные данные свидетельствуют о заметных выходах БМ при делении, более того, их значения, в основном, возрастают с выгоранием топлива. Важно также отметить, что на выход БМ большое влияние имеет тип реактора. При переходе к РБН (48000 МВт·сутки/т) наблюдается резкое увеличение выхода БМ. Его значение для Ru превосходит выходы таких элементов, как Zr, Mo, Xe и Cs. Выход Pd становится сопоставим с РЗЭ (Nd,

Се), а, в случае Rh, его выход практически сравнивается с выходом Tc. В результате в реакторах типа ВВЭР при выгорании на уровне 33000 МВт·сутки/т генерируется около 4 кг/т БМ. В РБН вследствие более высоких степеней выгорания (100000 МВт·сутки/т) и разницы в средней энергии нейтронного спектра содержание БМ может достигать 19 кг на тонну делящегося материала [10].

На накопление БМ в ОЯТ помимо выхода элементов влияет и тот факт, что значительная часть этих элементов образуется в виде стабильных изотопов, большинство остальных изотопов являются короткоживущими и распадаются вскоре после выгрузки из реактора. В табл. 3 приведены данные об изотопном составе БМ в облученном топливе после 5 лет выдержки в охладительном бассейне.

Таблица 3 – Изотопный состав Ru, Rh и Pd в отработавшем топливе. Время охлаждения 5 лет [9]

Изотоп	Содержание, масс. %	T _{1/2}
Рутений		
99	следовые количества	стабилен
100	4,2	стабилен
101	34,1	стабилен
102	34,0	стабилен
103	следовые количества	39 дней
104	23,9	стабилен
106	3,8	368 дней
Родий		
102	следовые количества	2,9 года
102m	следовые количества	207 дней
103	100	стабилен
106	следовые количества	30 секунд
Палладий		
104	16,9	стабилен
105	29,3	стабилен
106	21,3	стабилен
107	17,0	6,5·10 ⁶ лет
108	11,7	стабилен
110	3,8	стабилен

Как видно из табл. 3, через 5 лет после извлечения БМ представлены в ОЯТ в основном стабильными изотопами, все нестабильные присутствуют лишь в следовых количествах. Исключением является разве что ^{107}Pd , испускающий мягкое β -излучение. Влияние изотопного состава на накопление БМ наглядно представлено на рис. 2 [11]. Как видно на графике, после выгрузки содержание палладия и родия продолжает возрастать, в то время как концентрация рутения несколько уменьшается. Однако через 3-5 лет после выгрузки системы приходят в равновесные условия, содержание БМ в ОЯТ практически перестает изменяться.

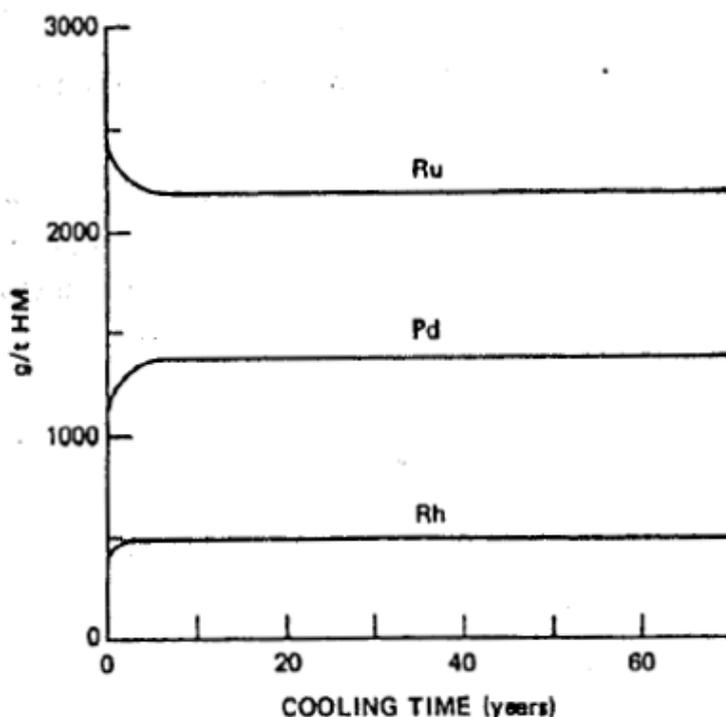


Рисунок 2 – Изменение содержания палладия, родия и рутения от времени выдержки топлива после выгрузки из реактора

Вышеизложенным мы показали, что на накопление БМ в облученном топливе влияет множество факторов – от природы топлива до времени выдержки после выгрузки из реактора. Их содержание в ОЯТ всегда значительно, особенно в случае РБН. Однако для эффективной переработки топлива важно не только общее количество элементов, но и их химическое состояние.

1.3. Химическое состояние благородных металлов в отработавшем топливе

Поскольку химический анализ облученного топлива сопряжен с целым рядом трудностей, на сегодняшний день известно лишь небольшое число работ, посвященных данной проблеме [12,13,14,15]. Более того, практически все подобные работы посвящены оксидному топливу. Таким образом, наиболее распространенным методом для получения данных о составе облученного топлива является компьютерное моделирование. С помощью последнего были рассчитаны фазовые составы большинства используемых и перспективных видов топлива – от оксидного до карбонитридного [9, 16, 17, 18].

Анализ экспериментальных и расчётных данных о химических формах продуктов деления в облученном оксидном топливе позволил условно разделить все осколочные элементы на четыре основные группы [14]:

- 1) газообразные (легколетучие) продукты деления: Kr, Xe, Br, I;
- 2) элементы, склонные к образованию металлических включений: Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te;
- 3) продукты деления, образующие отдельные оксидные фазы: Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te;
- 4) продукты деления, растворимые в матрице топлива: Sr, Zr, Nb и РЗЭ.

Подобное деление действительно является условным, поскольку при облучении топлива в реакторе происходит постоянный переход отдельных элементов между последними тремя группами продуктов деления. Причинами подобных переходов могут быть как ограниченная растворимость в матрице топлива, так и факторы наподобие увеличения кислородного потенциала в оксидном топливе по мере роста выгорания. В целом подобное деление на группы можно считать справедливым не только для оксидного, но и для карбидного и нитридного видов топлива. Таким образом, мы видим, что БМ относятся к элементам, склонным к

образованию металлических включений. Состав этих включений во много определяется видом ядерного горючего.

Основной формой существования БМ в оксидном топливе являются так называемые «белые включения» – пятерной сплав Mo-Tc-Ru-Rh-Pd. Данные включения представляют собой преимущественно монофазный сплав, имеющий плотноупакованную гексагональную решетку, в связи с чем рассматривается в качестве твердого раствора [9]. Однако высокое содержание молибдена в топливе может приводить к образованию дополнительной β - или σ -фазы при температуре ниже или выше 1900 °С соответственно. Малое содержание Mo при высоких степенях выгорания и высокое содержание во включениях Pd, что характерно для холодных участков топлива РБН, приводит к образованию дополнительной α -фазы [14].

При малых значениях кислородного потенциала Rh и Pd из пятерного сплава способны восстанавливать $(U,Pu)O_2$ с образованием стабильных интерметаллических соединений состава MX_3 , где $M=U, Pu$ и $X=Rh, Pd$. В осадках, образующихся при растворении топлива обычно обнаруживаются 2 фазы, имеющие состав $(U_{1-x}Pu_x)(Rh_{1-y}Pd_y)_3$ и $(U_xPu_{1-x})(Rh_yPd_{1-y})_3$ соответственно. Соединения имеют кубическую кристаллическую структуру типа $AuCu_3$ [13].

Термодинамические расчеты показывают, что при повышении кислородного потенциала возможен обратный процесс. В работе [9] было показано, что при температуре ниже 800 °С повышение кислородного потенциала до значений выше -510 кДж/моль может приводить к уменьшению содержания в ОЯТ фаз UPd_3 и Cs_2Te и образованию из них фазы состава $TePd$ до момента насыщения, лимитируемого общим количеством Te в топливе. Избыток палладия в этом случае возвращается в «белые включения».

Образование соединения URu_3 при пониженном кислородном потенциале обычно не наблюдается [14], однако в работе [19] описывается,

что рутений присутствует в качестве примеси (2,5 масс. %) во включениях вышеописанных ИМС.

Палладий, помимо описанных соединений, может образовывать различные соединения с другими продуктами деления, материалом топлива, а также элементами оболочки. Соединения, содержащие Pd, могут располагаться как на поверхности сердечника, так и в объеме топлива, а также в центральной полости топливных элементов.

Палладий обнаружен в составе соединения Pd-Ag-Cd. В центральной полости твэлов РБН были идентифицированы двухфазные включения Pd-Sn-Sb-Te, обычно имеющие нормализованный состав по фазам (масс. %): Pd – 81; Sb – 2; Te-8 и Pd – 69; Sn – 3; Sb – 4; Te – 24. Присутствие плутоний содержащего соединения типа $\text{Pu}(\text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Te})_{3+x}$ с высоким содержанием палладия было обнаружено в центральной полости топливных элементов и на поверхности топлива [14].

Химическое состояние продуктов деления в облученном карбидном топливе изучено гораздо меньше по сравнению с оксидным. В то же время имеющиеся данные показывают существенные различия в поведении БМ в данных видах топлива. Например, в доступной литературе нет свидетельств существования в отработавшем карбидном топливе пятерного сплава Mo-Tc-Ru-Rh-Pd, который в оксидном топливе является основной формой существования этих элементов. Вместо этого в осадках, полученных при растворении в 10 моль/дм³ HNO₃ смешанного карбидного топлива, облученного в РБН до максимальной степени выгорания 5,3% и максимальной тепловой нагрузки 120 кВт/м, была обнаружена фаза состава $(\text{U}_{0,6}\text{Pu}_{0,4})(\text{Ru}_y, \text{Rh}_z, \text{Pd}_{1-y-z})$, $y < z < 1-y-z$ [20]. В работе [21] отмечается, что в системе уран-металл платиновой группы возможно образование фаз Лавеса AnMe_2 , однако наибольшей стабильностью обладают соединения типа AnMe_3 . В системе U-Ru-C возможно также образование соединений URuC_2 и URu_3C_x ($x \approx 0,7$). В работе [22] отмечается возможность образования

смешанного карбида $URhC_2$. Примечателен тот факт, что растворимость углерода в интерметаллидах падает при переходе от URu_3 (≈ 15 ат.%) к URh_3 (≈ 5 ат.%), что объясняется увеличением стабильности ИМС, следовательно, UPd_3 , имеющее наибольшую устойчивость из приведенных ИМС, должно обладать наименьшей растворимостью по углероду. Образование соединений типа $URuC_2$ было обнаружено при изучении свойств облученного карбидного топлива с высокой степенью выгорания на имитаторах [23]. Помимо вышеописанных, благородные металлы могут образовывать фазы $(Ba, Nd, Ce, La)(Ru, Rh, Pd)_2$, а также $(U, La, Ce, Pr, Nd)_{X_1}(Ru, Rh)_{Y_1}$ и $(U, La, Ce, Pr, Nd)_{X_2}(Ru, Rh, Pd)_{Y_2}$ ($X_1 > X_2$; $Y_1 < Y_2$), содержащие небольшие количества углерода [15].

Данные о химическом состоянии продуктов деления в облученном нитридном топливе крайне скудны. В работе [24] с помощью компьютерного моделирования и РСМА образцов имитаторов облученного СНУП топлива авторами показано, что при выгорании БМ образуют с актинидами самостоятельную фазу состава $U(Ru, Rh, Pd)_3$. Более того, на основе полученных данных авторы делают 2 примечательных вывода:

1. Соединения типа UMe_3 ($Me=Ru, Rh, Pd$) являются единственной интерметаллической фазой содержащей БМ и актиниды.
2. Включения $U(Ru, Rh, Pd)_3$ практически не содержат плутония.

В работе [17] с помощью термодинамического анализа было оценено изменение химического и фазового состава облученного уран-плутониевого топлива при температурах 900, 1500 и 1900 К и выгорании до 18% тяжелых атомов. При 900 К в топливе присутствуют фазы $CeRu_2$, UPd_3 , URh_3 . Их содержание увеличивается с ростом степени выгорания. При температуре 1500 К и выгорании до 18% тяжелых атомов одна из основных фаз, присутствующих в топливе, представляет собой сложный интерметаллид $U(Ru, Rh, Pd)_3$, в составе появляется фаза металлического Ru. Дальнейшее

повышение температуры до 1900 К приводит к исчезновению фазы металлического Ru и образованию ИМС Rh_3Te_2 .

Как уже писалось выше, в нитридном топливе в качестве примеси могут присутствовать кислород и углерод. Как следствие, помимо описанных, в облученном топливе могут присутствовать фазы, характерные для оксидного и/или карбидного видов топлива. Данные термодинамического анализа [25] показывают, что примесь кислорода на уровне 0,13 масс.% не оказывает существенного влияния на химическое состояние благородных металлов. Углерод же, напротив, оказывает сильное влияние на свойства фаз, содержащих благородные металлы. В облученном СНУП, содержащем 0,25 масс.% углерода, при 600 К наблюдается повышение концентрации в топливе UPd_3 и URh_3 , а также образование фаз сложных карбидов $URuC_2$ и $URu_3C_{0,7}$. Содержание последних находится в сильной зависимости от степени выгорания топлива. Так, при выгорании 20 ГВт·сут/т (2,26% т.а.) образуется исключительно U_2RuC_2 , а при 80 ГВт·сут/т (9,05% т.а.) – только $URu_3C_{0,7}$ [26].

1.4. Методы переработки СНУП ОЯТ

При описании преимуществ «быстрой» энергетики, прежде всего, отмечают свойство реакторов-размножителей получать на выходе больше делящего материала, нежели было загружено в реактор. Однако оно теряет смысл, если нет способа извлекать делящийся материал из отработавшего топлива для рефабрикации, иными словами, если не обеспечено замыкание ядерного топливного цикла. Таким образом, важнейшим критерием выбора технологии переработки ОЯТ РБН является высокая эффективность извлечения плутония, позволяющая возвращать его в цикл в количестве не меньшем, чем было в исходном топливе, из которого он был получен. В числе прочих требований можно перечислить как вполне стандартные: обеспечение экологической и ядерной безопасности и экономическая

привлекательность, так и вполне специфичные, например, пригодность для работы с облученным плотным топливом с высоким выгоранием.

В промышленном масштабе СНУП ОЯТ еще не перерабатывали, хотя лабораторные эксперименты проводились. Причина вполне очевидна – нитридное топливо еще не облучалось в реакторах в том количестве, которое потребовало бы его переработки. Таким образом, готового решения по переработке данного вида топлива в настоящее время не существует. Возможные варианты можно условно разделить на две категории:

- 1) гидрометаллургические методы;
- 2) «сухие» методы.

Гидрометаллургическая переработка СНУП ОЯТ, по всей видимости, наиболее реальна при использовании пурекс-технологии, предполагающую растворение топлива в азотной кислоте с последующей экстракцией актинидов в органическую фазу.

Основное преимущество пурекс-процесса заключается в том, что данный метод переработки является промышленным. Он широко применяется во многих странах мира, является основной технологией переработки ОЯТ в России. Логичными следствиями данного факта являются:

- 1) богатый массив научных данных по основным процессам технологии;
- 2) доступность оборудования;
- 3) возможность работать на уже существующих мощностях.

Данная технология, хорошо зарекомендовавшая себя при работе с отработавшим оксидным топливом реакторов на тепловых нейтронах (РТН), при переходе на ОЯТ РБН становится менее привлекательной. Например, при переработке смешанных видов топлива, облученных в РБН, высокий коэффициент очистки, одна из важнейших характеристик пурекс-процесса, не является главным требованием. В то же время прекрасные эксплуатационные свойства СНУП позволяют достигать уровней выгорания,

значительно превышающих возможности топлив легководных реакторов. Однако следствием этого является пропорциональное увеличение радиоактивности и тепловыделения ОЯТ. Первое из-за недостаточной радиационной устойчивости компонентов водной и органической фаз приводит к их радиолизу. Второе при недостаточном охлаждении может привести к выкипанию растворов. Во избежание подобных негативных явлений необходимо либо работать при меньших выгораниях, либо увеличивать время выдержки в охладительных бассейнах. Оба варианта отрицательно влияют на экономическую привлекательность топливного цикла. Также хотелось бы отметить, что увеличение выгорания топлива ведет к пропорциональному возрастанию количества продуктов деления, образующих при растворении в азотной кислоте нерастворимые осадки. Данные осадки могут увлекать за собой часть делящегося материала.

При использовании пурекс-процесса при переработке СНУП ОЯТ остается открытым вопрос о необходимости предварительной волоксации топлива. С одной стороны, волоксация позволяет удалить из топлива и уловить изотоп ^{14}C или ^{15}N в случае использования последнего при производстве нитридов. С другой стороны, СНУП гораздо легче растворяются в азотной кислоте, нежели окисленное топливо, а введение дополнительного этапа скажется на экономической составляющей, однако, в таком случае вышеописанные изотопы «размажутся» по всей линии переработки [6].

Существует множество других водных методов переработки ОЯТ. Среди них можно найти как устаревшие осадительные методики типа ацетатной или висмут-фосфатной [27,28], так и разрабатываемые в настоящее время экстракционные методы (СОЕХ, Рера и т.д. [1]), основанные преимущественно на пурекс-процессе. Практически все эти методы разрабатывались для оксидных видов топлива. Возможность их использования для переработки нитридного ОЯТ никогда не изучалась, потому говорить об их перспективах нет никаких оснований. Однако можно

констатировать, что практически все они так или иначе обладают теми же недостатками, что и пурекс-процесс. Привлекательность указанных методов падает с ростом выгорания топлива даже в случае таких маловодных и малоотходных методов, как, например, сверхкритическая флюидная экстракция [29, 30]. Более того, в промышленности нет столь богатого опыта использования данных методов, как в случае с пурекс-процесом, а значит, они будут уступать последнему прежде всего в плане затрат на НИОКР и капитальных затрат на строительство.

Среди «сухих» методик наиболее известной является газофторидная [27, 28]. Но если вопросы регенерации облученного оксидного и металлического топлива данным методом изучены достаточно полно, то сведения по газофторидной переработке СНУП ОЯТ к настоящему времени в научной литературе практически полностью отсутствуют. Нет сведений не только о переработке нитридного топлива, но и о термодинамических и кинетических исследованиях процессов фторирования нитридов урана и плутония молекулярным фтором. Более того, основное достоинство метода – пригодность конечного продукта для обогащения топлива – при переходе на смешанные виды топлива теряет всякое значение [6].

Неудивительно, что наиболее перспективными методами переработки ОЯТ реакторов 4-го поколения считаются пирохимические методы, основанные на выделении актинидов из расплавов галогенидов. Здесь хотелось бы отметить, что в настоящее время термин «пирохимический» трактуется достаточно широко, включая в себя как основанные на электрорафинировании или электроосаждении пироэлектрхимические методы, так и методы пирометаллургии, не предполагающие использования внешних источников тока. Наибольшее распространение получили именно пироэлектрхимические методы.

Впервые возможность осаждения урана из расплавов солей описана в 1930 году в работе Дриггса и Лиллиендаля [31]. В 50-х годах в исследовательских целях впервые были получены небольшие количества

урана высокой чистоты (более 99,99%) с помощью электрорафинирования загрязненного UCl_3 в расплавах хлоридов $KCl-BaCl_2$ и $LiCl-KCl$ [32, 33]. Вскоре была показана возможность получения с помощью электрорафинирования высокочистого плутония [34, 35]. Основанные на электрорафинировании методы [36, 37] долгое время использовались в США для выделения и очистки плутония от америция с целью получения Pu оружейной чистоты. Тогда же, с середины 50-х годов, в США проводились исследования по возможности использования электрорафинирования для переработки облученного уранового [38, 39, 40], а позднее и плутониевого топлива [41]. Интересно, что в обоих случаях в качестве твердого катода выбирался материал, с которым актиниды образуют сплавы с температурой плавления ниже, чем температура процесса. В результате, образующееся соединение скапывалось с катода в специальный тигель. Таким методом в случае уранового топлива удалось достичь очистки от продуктов деления с коэффициентом примерно 200.

Первая работающая пирохимическая технология переработки металлического топлива РБН ЕВР-II, разработанная в 60-х годах прошлого века, носила чисто пирометаллургический характер. Продукты деления выделялись напрямую из расплавленного топлива. Благодаря данному методу в промежутке между 1964 и 1969 годами было переработано примерно 30000 твэлов со средней производительностью 100 кг/месяц. Несмотря на то что технология позволяла производить рецикл топлива, она была непригодна для коммерческого использования, так как допускала потерю при переработке части делящегося материала. Также метод не позволял добиться приемлемой степени очистки топлива от благородных металлов, что делало невозможным переработку топлива с высоким выгоранием [42]. Опыт использования пирометаллургической технологии показал необходимость использования электрорафинирования, как ключевого элемента переработки. В результате в 80-х годах США в рамках программы IFR начали разработку пироэлектрорафинированной технологии

переработки металлического топлива [43]. В ходе исследований предлагалось проводить электрорафинирование топлива в расплавленной смеси хлоридов $\text{BaCl}_2(35,5\%)$ – $\text{CaCl}_2(19,5\%)$ – $\text{LiCl}(37,0\%)$ – $\text{NaCl}(8,0\%)$ при температуре 500°C . В качестве анода выступал жидкий кадмий, помещенный в корзину из малоуглеродистой стали. Выбор кадмия в качестве материала анода был обусловлен следующими причинами:

1. Уран и плутоний при температуре 500°C обладают достаточно высокой растворимостью в кадмии (3,6 масс.% и 2,3 масс.% соответственно). В таком случае кадмий выступает в роли отличного медиатора электрического тока, обеспечивающего электрический контакт, необходимый для эффективного электротранспорта U и Pu.

2. Железо малорастворимо в жидком кадмии ($2,8 \cdot 10^{-4}$ масс.% при 480°C). В то же время малоуглеродистое железо устойчиво к воздействию расплавленных хлоридов, что позволяет его использовать в качестве материала анодной корзины, так и для другого используемого при электрорафинировании оборудования (мешалка, кожух термпары и т.д.).

3. Кадмий представляет собой отличный материал для удержания продуктов деления типа благородных металлов. Большинство БМ, а также Mo и Zr плохо растворимы в жидком кадмии, в результате чего они концентрируются в анодном шламе в виде ИМС.

4. Кадмий достаточно летуч и испаряется при достаточно низкой температуре (767°C при 1 атм), что позволяет полностью отделить его от урана и плутония путем отгонки. В то же время из-за высокой летучести Cd температура электрорафинирования лимитируется примерно 500°C .

В качестве материала катода рассматривались железо, молибден и жидкий кадмий. Выбор последнего обусловлен идентичностью с материалом анода, что должно нивелировать влияние на процесс электрорафинирования разницы в коэффициентах активности актинидов в расплавленном металле. В таком случае внешним источником тока обеспечивается только электротранспорт актинидов с анода на катод, что должно уменьшить расход

электроэнергии и понизить значение требуемого для протекания процесса напряжения.

Основная задача, которая стояла перед исследователями программы IFR, состояла в совместном извлечении урана и плутония, что на тот момент было делом новаторским. Дело в том, что, несмотря на доказанную эффективность электрорафинирования для очистки от загрязнений урана и плутония, их совместное выделение вызывает серьезные затруднения. Связано это, прежде всего, с тем, что хлориды трансурановых элементов (ТУЭ) обладают гораздо большей устойчивостью по сравнению с UCl_3 . Немаловажную роль играет и разница в коэффициентах активности актинидов в жидком кадмии. На катоде также возможна обратная реакция $Pu + UCl_3 = PuCl_3 + U$. В результате на твердом катоде выделяется преимущественно металлический уран в виде дендритов. Осаждение ТУЭ возможно лишь при соотношении концентраций ТУЭ:U в электролите в районе 100:1.

В зависимости от своей природы продукты деления при переработке распределяются на 3 основных потока:

- 1) газообразные ПД, высвобождающиеся при рубке топлива, а также при его растворении;
- 2) солевой электролит, который содержит электроположительные ПД такие, как РЗЭ;
- 3) анодный шлам, в котором концентрируются БМ.

Предложенная в 1987 году на основании результатов этих исследований технология заключалась в следующем. Металлическое ОЯТ рубилось на сегменты и помещалось в перфорированную корзину из нержавеющей стали. Корзина, выступающая в роли анода, погружалась в расплавленную эвтектическую смесь $3LiCl-2KCl$. При наложении потенциала менее 1 В начинали растворяться элементы топлива, за исключением БМ, которые не образуют хлориды в данных условиях. Уран осаждался на стальной катод со скоростью 3 г/(А·час). После нескольких циклов

переработки, когда соотношение концентраций актинидов к урану достигало примерно 3, в электролизер вводили второй жидкокадмиевый катод для извлечения ТУЭ, преимущественно в виде ИМС с кадмием [29, 42].

В Советском Союзе, как и в США, разработка пирохимических технологий переработки ОЯТ началась в конце 50-х годов. Тогда в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского филиала АН СССР и на кафедре технологии редких и рассеянных элементов физико-технического факультета Уральского политехнического института было предложено использовать в топливном цикле РБН процессы, протекающие в солевых расплавленных системах на основе хлоридов щелочных металлов (ХЩМ). У ее истоков стояли академик А.Н. Барабошкин и профессора М.В. Смирнов, С.П. Распопин, И.Ф. Ничков. В основе советских разработок было обращение с оксидными видами топлива (UO_2 и МОКС), что было важным отличием от подхода американских ученых, работавших прежде всего с металлическим топливом. Возможность пирохимической переработки оксидного топлива обусловлена тем, что электрохимически оксиды урана и плутония ведут себя подобно металлам. Они растворяются в солях с образованием комплексных ионов UO_2^{n+} , которые могут быть восстановлены на катоде в виде исходных оксидов. При высоких температурах (> 400 °С) UO_2 и PuO_2 обладают значительно меньшей электропроводностью по сравнению с электролитом, что обеспечивает равномерное осаждение оксидов на катоде. Результатом работы советских ученых стала запущенная в 1976 году на базе НИИАР (г. Димитровград) пилотная установка ОРЕЛ (опытная установка регенерации и рефабрикации топлива).

Предложенная методика переработки ОЯТ заключалась в следующем. Отработавшее топливо рубят и растворяют химически или электрохимически в расплаве ХЩМ. Уран переходит в расплав в виде ионов уранила, конечное состояние плутония в расплаве – бескислородные ионы Pu^{3+} и Pu^{4+} . Промежуточное положение занимает нептуний, имеющий соизмеримые соотношения восстановленных (Np^{3+} и Np^{4+}) и окисленных (NpO_2^+ и NpO_2^{2+})

ионов. Практически все продукты деления и младшие актиниды в присутствии углерода переходят в расплав в виде бескислородных ионов. Актиниды выделяют из расплава с помощью электроосаждения на твердом катоде или путем объемной кристаллизации смесью $O_2 + Cl_2 + N_2$. На рис. 3 представлена схема процесса [44].

При электроосаждении вместе с ураном на катоде выделяются электроположительные ПД (Ru, Rh) и частично другие элементы, образующие оксикатионы с близким к уранилхлориду напряжением разложения. Цирконий и ниобий переходят в катодный осадок за счет обменных реакций. Значительный захват примесей происходит при электрохимическом выделении смеси диоксидов урана и плутония, поскольку при электролизе расплав обрабатывается смесью хлора и кислорода. Все элементы, способные существовать в оксихлоридном состоянии, в той или иной степени будут захвачены катодным осадком. Аналогичная картина будет наблюдаться при объемной кристаллизации диоксида плутония. Цирконий и ниобий переходят в осадок диоксида плутония в результате обменных процессов, а редкоземельные элементы, вследствие образования нерастворимых оксихлоридных соединений. Значимой очистки топлива от примесей ни в одном процессе не наблюдается.

Для увеличения степени очистки топлива предложено использовать предварительный электролиз. На данном этапе из расплава выделяется до 15 % от общего количества диоксида урана, в катодный осадок также переходит основное количество рутения и родия, 60 % нептуния и 0,3 % плутония. Поскольку при переработке МОКС топлива учитываемым элементом является плутоний, исследователи считают подобные потери урана приемлемыми, а сам осадок пригодным для трансмутации нептуния.

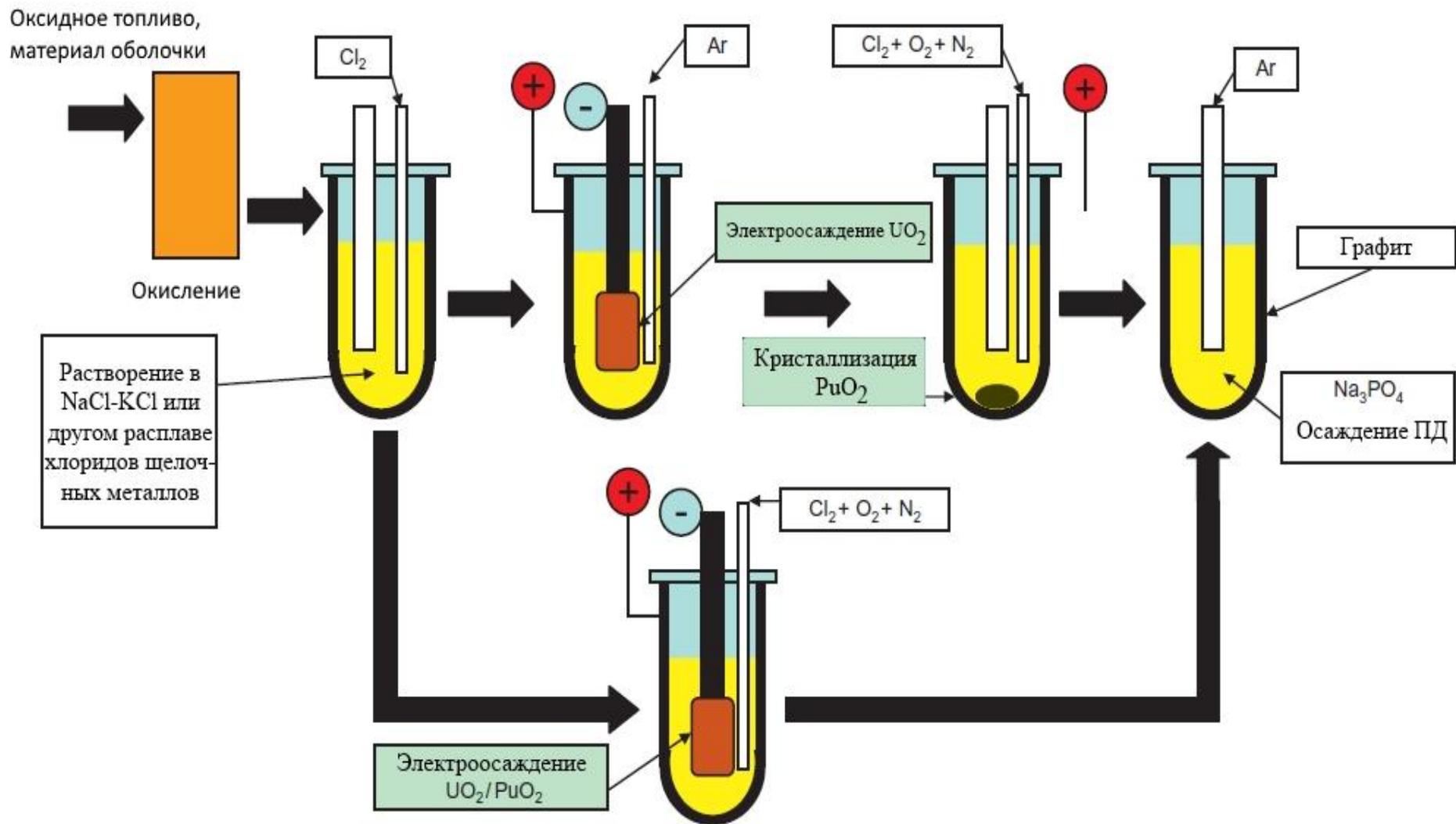


Рисунок 3 – Схема пирохимической переработки оксидного топлива

Опционально в ходе переработки также можно использовать восстановительное хлорирование. В этом случае все компоненты ОЯТ, включая уран, имеющий наиболее устойчивые оксихлоридные соединения, переходят в расплав в форме бескислородных ионов и за счет катион-анионного взаимодействия фиксируются в нем.

Из расплава такого состава можно выделить всю группу электроположительных элементов, включая цирконий, путем электролиза на жидком металлическом катоде типа свинца, из которого, в свою очередь, может быть получен концентрат продуктов деления известным способом зонной плавки. После этой операции расплав имеет состав, в равной степени приемлемый для получения сплавов на основе урана и плутония, соединений типа нитридов и, конечно, для выделения индивидуальных и смешанных оксидов урана и плутония с количественным включением в них нептуния и америция [45].

Нитридный топливный цикл был предложен в JAERI (Япония) для извлечения долгоживущих МА с целью их трансмутации в специальных реакторах-дожигателях. В настоящий момент исследуются две альтернативные концепции переработки отработавшего нитридного топлива:

1. Электроочистка в хлоридном расплаве. Схема процесса практически идентична американской схеме пироэлектрохимической переработки металлического топлива. Топливо подвергается анодному растворению в солевом расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, актиниды в виде металлов (сплавов) осаждаются на жидком кадмиевом катоде. Выделенные металлы переводятся в нитриды в расплаве кадмия. Если необходима дальнейшая очистка от РЗЭ, то она может быть выполнена на ступени нитрования в жидком Cd.

2. LINEX-процесс – непосредственный синтез нитридов актинидов в соли по реакции $\text{AnCl}_3 + \text{Li}_3\text{N} = \text{AnN} + 3\text{LiCl}$. Нитридное топливо растворяется в солевом расплаве, например, в LiCl. При добавлении к расплаву азиды лития Li_3N образуются нитриды актинидов, а РЗЭ и другие ПД (Sr, Cs и т.д.) остаются в солевом расплаве. Если необходимо, из солевого

расплава могут быть удалены и РЗЭ в виде нитридов при введении добавочных количеств Li_3N . После этого нитриды РЗЭ могут быть без труда переведены в оксиды. Азот, выделяющийся на аноде при растворении ОЯТ, может быть захвачен металлическим литием с образованием нитрующего агента Li_3N .

В ходе исследований также рассматривались варианты химического растворения в расплаве ХЩМ путем мягкого хлорирования по реакции $2\text{AnN} + 3\text{CdCl}_2 = 2\text{AnCl}_3 + 3\text{Cd} + \text{N}_2\uparrow$. Применение мягкого хлорирования позволяет избавиться от элементов, входящих в состав оболочки твэл, инертной матрицы, БМ, а также Мо, поскольку эти элементы в данных условиях устойчивых хлоридов не образуют. Они не переходят в расплав, а остаются в виде металлических отходов. На следующем этапе актиниды предложено извлекать с помощью сплава Li-Cd посредством обменной реакции $\text{AnCl}_3 + 3\text{Li} = \text{An} + 3\text{LiCl}$. Также возможно комбинирование химического растворения ОЯТ в расплаве солей с последующей многостадийной экстракцией расплавом Li-Cd в противотоке. Применение многостадийной противоточной экстракции должно привести к увеличению скорости процессов и гомогенизации нитридного продукта. [6,46].

Анализ приведенных методов показывает, что на текущем этапе развития сухие технологии переработки ОЯТ РБН, несмотря на свои достоинства, не могут обеспечить получение конечного уран-плутониевого продукта, пригодного для пристанционного производства твэл, а также гарантировать возврат в топливный цикл 99,9% актиноидов. В то же время при гидрометаллургической переработке ОЯТ РБН легко достичь высоких коэффициентов очистки уран-плутониевого продукта, обеспечить выделение 99,9% актиноидов, в том числе минорных, но практически невозможно обеспечить короткое время (1 год) выдержки ОЯТ из-за низкой радиолитической устойчивости как экстрагента, так и водных растворов. Таким образом, в настоящее время не существует ни одной технологии, удовлетворявшей бы всем требованиям к регенерационному процессу ОЯТ

РБН. Однако удовлетворить им могла бы комбинация пироэлектрoхимической и гидрометаллургической технологий, которая основана на сочетании пироэлектрoхимического выделения фракции урана-плутония-нептуния и гидрометаллургического аффинажа этой фракции.

На рис. 4 представлена принципиальная схема комбинированной (пиро+гидро) технологии (РН-процесс), предложенная для переработки ОЯТ строящегося реактора БРЕСТ-ОД-300, который должен стать прообразом реакторов четвертого поколения, а сама схема основой будущего ЗЯТЦ.

Пирохимическая часть РН-процесса включает в себя следующие операции:

- переработка ОЯТ с получением анодного остатка с солью и сплава Cd с U, Pu, Np;
- локальная газоочистка выделяющихся на различных операциях в газовую фазу летучих продуктов деления Cs, Sb, Te, Se, радиоактивных благородных газов, трития;
- отгонка соли и кадмия из различных продуктов; очистка соли от плутония с получением PuO₂ после отгонки;
- очистка соли от РЗЭ, Am, Cm, U с получением после отгонки фракций соответствующих оксидов;
- кристаллизационная очистка соли от ЩМ и ЩЗМ с получением солевого слитка, идущего на остекловывание РАО, и очищенной соли, возвращающейся в цикл переработки ОЯТ.

В состав операций гидрометаллургического передела входят следующие операции:

- растворение катодного осадка;
- растворение осадков PuO₂;
- растворение оксидов РЗЭ-ТПЭ;
- газоочистка операций растворения;
- осветление растворов;

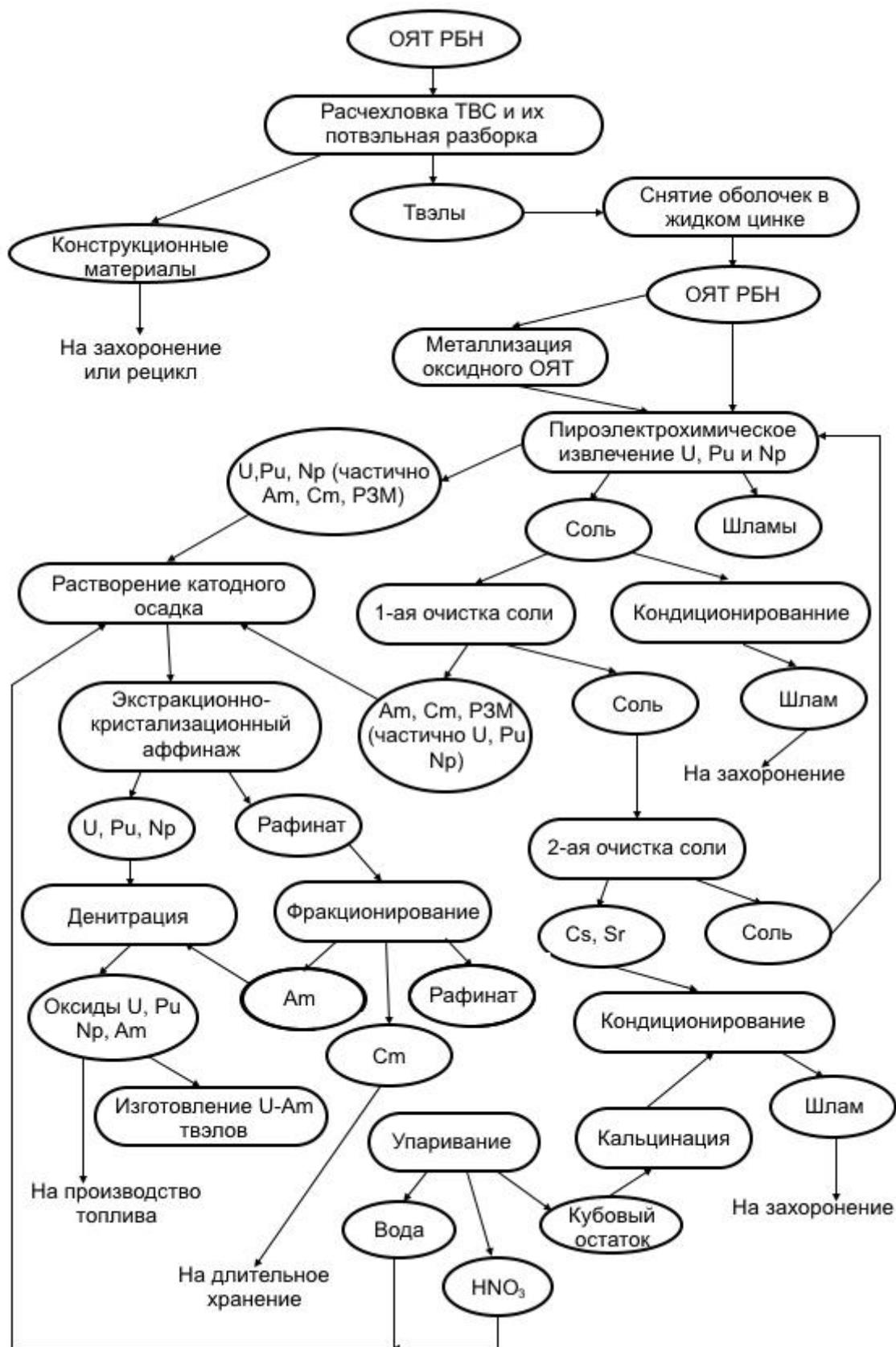


Рисунок 4 – Принципиальная схема комбинированной (пиро+гидро) технологии переработки ОЯТ РБН

- экстрационно-кристаллизационный аффинаж неразделенной смеси U-Pu-Np;
- выделение фракции ТПЭ из рафината экстрационно-кристаллизационного аффинажа U-Pu-Np;
- разделение пары Am-Cm;
- упаривание жидких САО и ВАО;
- получение оксидов U, Pu, Np и Am;
- получение оксидов кюрия для длительного хранения;
- обращение с САО;
- отверждение ВАО.

Как видно из схемы, РН-процесс предполагает использование головных пироэлектрохимических операций, позволяющих перерабатывать ОЯТ РБН с малым временем выдержки (до 0,5 года) и отделять основную часть (до 99%) высокоактивных ПД от целевых актинидов. Гидрометаллургические же операции предназначены для аффинажа рециклируемых компонентов и для выделения Am и Cm. Использование пирохимического передела позволяет обращаться не только с низковыдержанными ОЯТ, но и снизить требуемый уровень инженерной биозащиты для гидрометаллургического передела, а также удалять из ОЯТ основное количество технологически проблемных для гидрометаллургии осадкообразующих ПД. В качестве преимуществ использования пирохимических операций в головной части схемы можно указать уменьшение общего числа операций, а также объемов и удельной радиоактивности утилизируемых жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [47,48].

В ходе выполнения данной работы мы основывались именно на данной схеме, изучая свойства ИМС на различных ее этапах (электрохимическое поведение ИМС в ходе электрорафинирования, извлечение ядерного материала из анодного шлама на этапе гидрометаллургического передела). Однако проведенные в 2013 на базе ГНЦ НИИАР эксперименты на реальном

СНУП ОЯТ, призванные продемонстрировать осуществимость пирохимических этапов переработки, были признаны в целом неудачными. В ходе выявления причин, длившегося довольно большой период времени, было показано, что образование на поверхности таблеток СНУП ОЯТ пассивирующего слоя малорастворимого в электролите соединения $UNCl$, а также возможность образования нерастворимого U_2N_3 мешают реализации схемы с должной эффективностью и могут приводить к потере ядерного материала [49,50]. По этим и некоторым другим причинам в 2015 году было принято решение от данной схемы отказаться. Дальнейшая разработка ведется в двух направлениях:

1) разработка полностью гидрометаллургической технологии переработки СНУП ОЯТ с выгоранием до 6 % (в перспективе до 10 %);

2) разработка новой схемы РН-процесса.

Стоит отметить, что общей чертой обоих направлений является предварительная волоксидация ОЯТ и дальнейшее обращение с более привычными оксидами.

Несмотря на кардинальные изменения в схеме и даже в подходах к переработке СНУП ОЯТ, актуальность данной диссертационной работы не только не исчезла, но и несколько возросла. Так, результаты экспериментов по растворению волоксидированного модельного ядерного топлива (МЯТ) на основе СНУП, содержащего в качестве примеси стабильные изотопы Mo, Zr, Pd, Ru, Rh, Ba, Sr, La и Nd показали, что в результате в раствор переходило 94-96 % от массы образца [50]. Нерастворившийся остаток состоял в основном из Mo, Zr и БМ. С учетом того, что в МЯТ БМ присутствовали в виде металлической примеси, а не в виде ИМС, можно предположить, что образование последних будет способствовать удержанию актинидов в нерастворимом осадке, что повлечет за собой необходимость их доизвлечения. Также неочевидна судьба ИМС актинидов с БМ в обновленной схеме РН-процесса. Результаты данной работы будут полезны в случае присутствия $PuPd_3$ на этапах мягкого хлорирования и

электроосаждения актинидов, а также перехода ИМС урана с БМ в продукты, поступающие на гидрометаллургический передел.

В завершении данного раздела хотелось бы отметить, что перспективность, ограничения, да и общая схема «мокрых» методов переработки нитридного ОЯТ, во многом благодаря накопленному опыту переработки других видов топлива, вполне ясны, в то время, как будущее РН-процесса является весьма неопределенным. Принципиальная возможность переработки топлива данным методом до сих пор не очевидна, его очертания до сих пор не ясны. Это говорит о том, что в ходе разработки схема процесса может еще не раз измениться, а история развития пирохимических методов, вкратце описанная в данном разделе, свидетельствует о множестве оригинальных подходов, применимых для решения схожих задач. Все это дает пространство для творчества, но вместе с тем осложняет разработку метода, как и прогнозирование возможных «узких» мест.

1.5. Физические свойства интерметаллических соединений U и Pu с благородными металлами

На рис. 5 – 7 представлены диаграммы состояния бинарных систем U-Pd, U-Ru, U-Rh [51,52,53] соответственно. Данные диаграммы носят скорее качественный характер из-за существенных различий в экспериментальных данных, полученных разными авторами.

Так, Катгералль и др. [54], исследовавшие систему U-Pd в широкой области концентраций, наблюдали образование следующих фаз: твердого раствора состава U_xPd_{1-x} ($x \leq 0,22$), имеющего ГЦК решетку; интерметаллической фазы UPd_3 (гексагональная решетка, тип структуры $TiNi_3$), плавящейся конгруэнтно при температуре 1640 °С; и двух высокотемпературных фаз U_5Pd_6 и UPd .

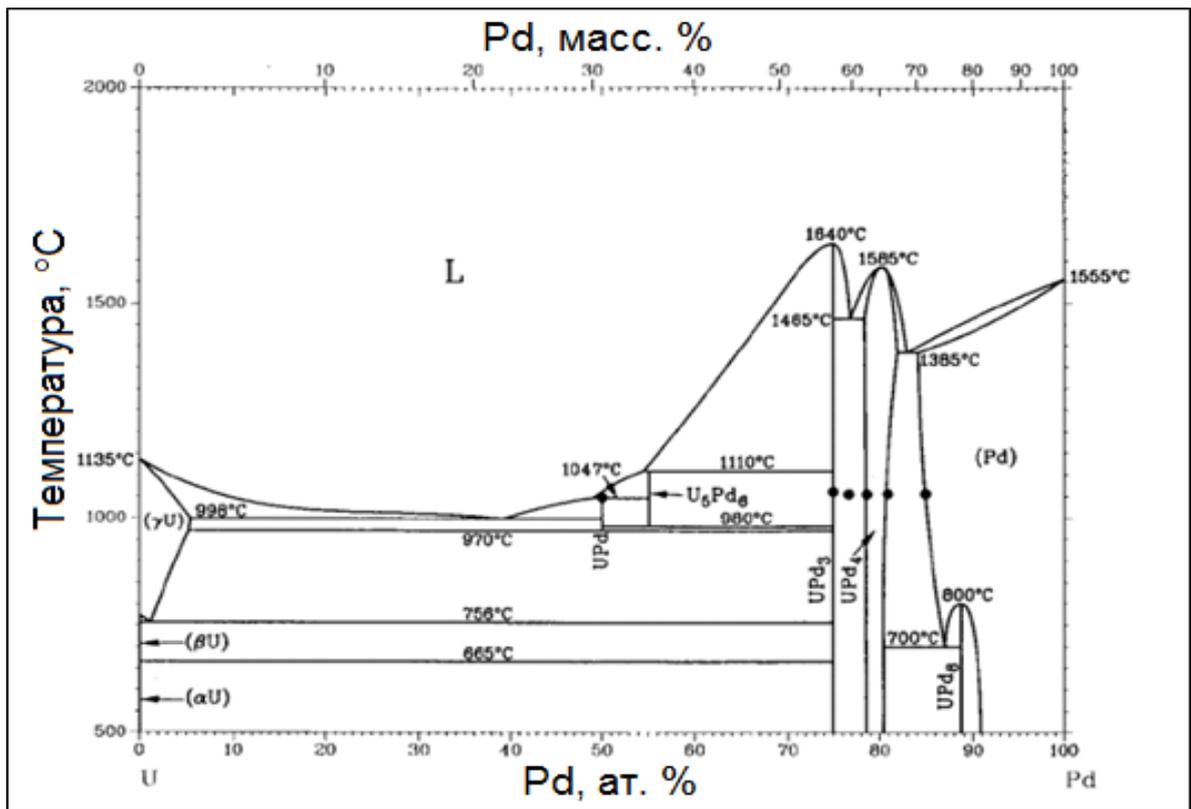


Рисунок 5 – Диаграмма состояния U-Pd

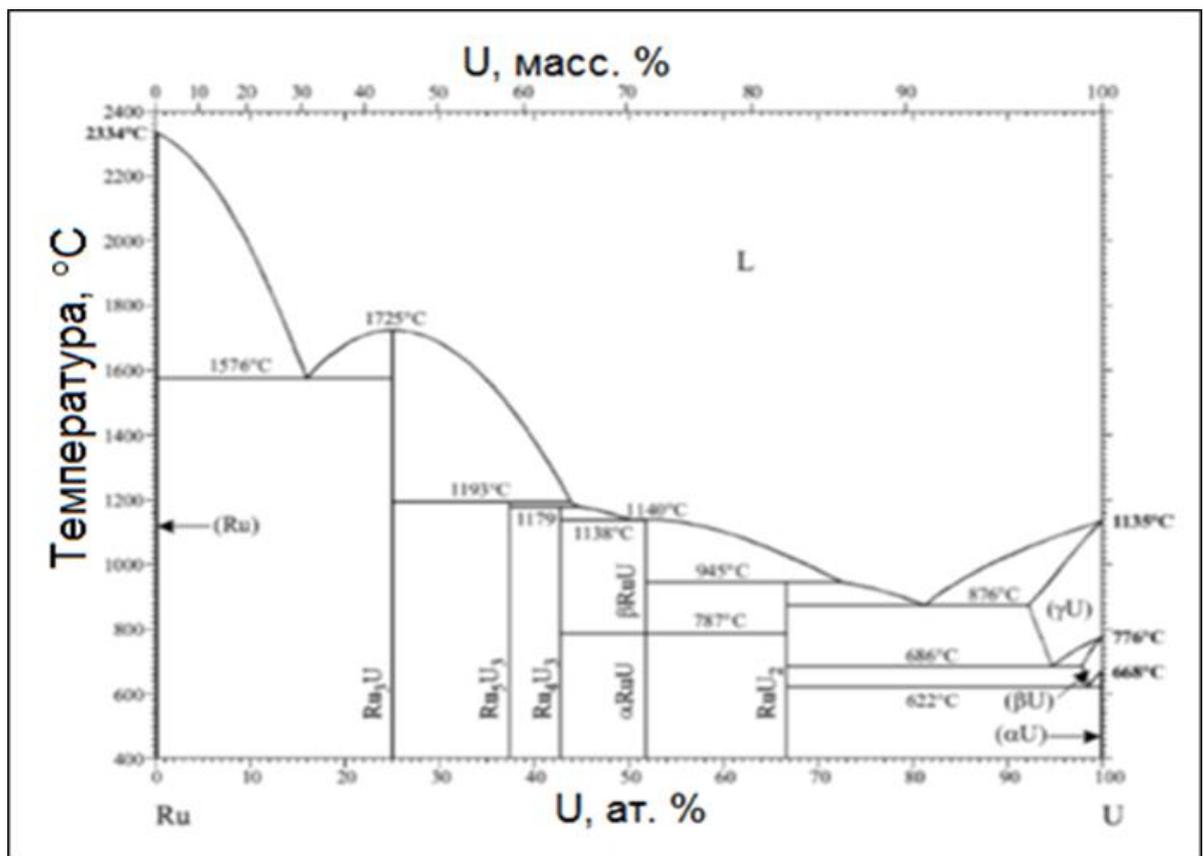


Рисунок 6 – Диаграмма состояния U-Ru

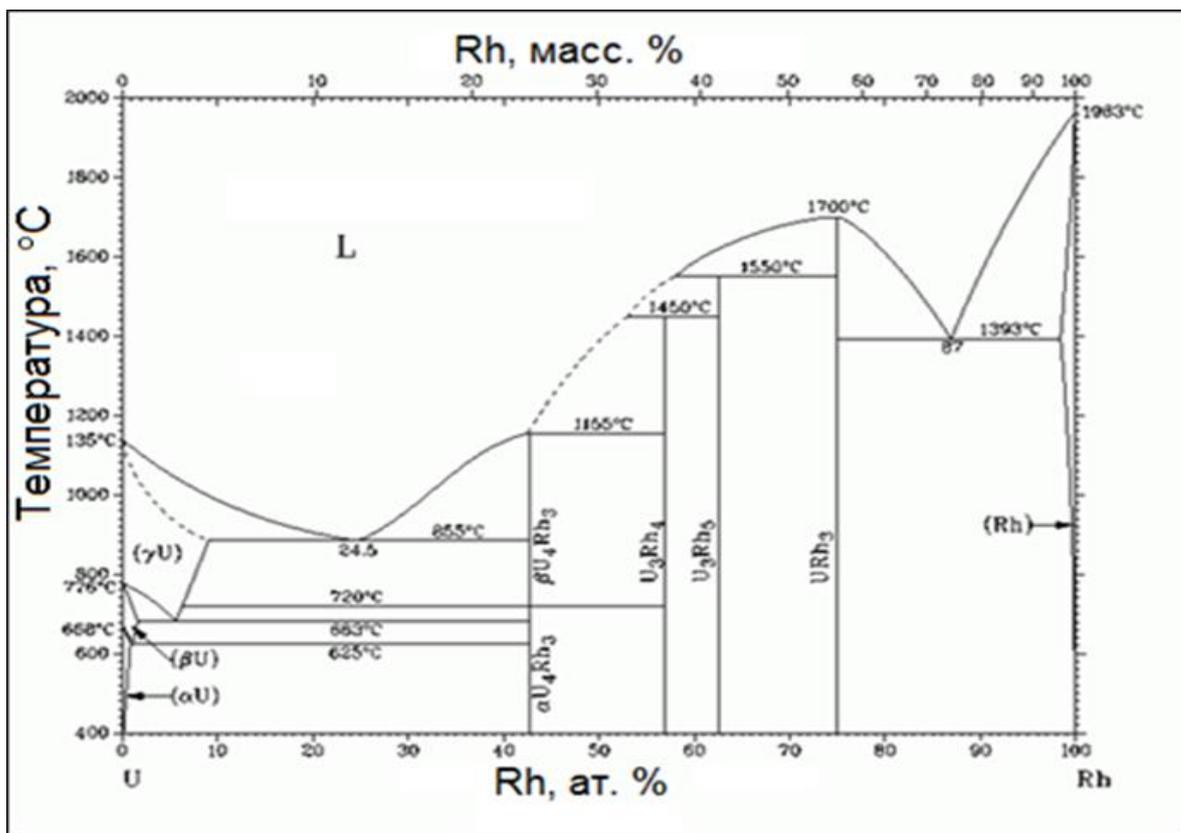


Рисунок 7 – Диаграмма состояния U-Rh

В работе [55] исследовалась богатая Pd область с концентрацией U до 22 ат. %. В ходе экспериментов наблюдалось существование двух соединений состава U_2Pd_{17} и U_2Pd_{11} , превращающихся при температурах 800 и 1030 °C соответственно в твердый раствор U_xPd_{1-x} ($x \leq 0,165$ при 1030 °C) с ГЦК решеткой. Также было установлено существование двух перитектических фаз UPd_5 и UPd_4 (ГЦК решетка, тип $AuCu_3$).

Терехов Г.И. и сотрудники [56] исследовали систему при концентрациях урана до 24 ат. %. Они подтвердили существование твердого раствора урана в палладии в области до 15,5 ат. % U при 1400 °C. Однако они наблюдали только две интерметаллические фазы в исследованной области концентраций: тетрагональную UPd_8 , превращающуюся при температуре 800 °C в твердый раствор U_xPd_{1-x} , и уже упомянутую UPd_4 , плавящуюся конгруэнтно примерно при 1585 °C. Исследование фазового состава, проведенное при температуре 1050 °C [57], показало следующие результаты: максимальная растворимость урана в палладии 15 ат. % U; UPd_4 имеет

область гомогенности в области концентраций 19,1 – 21,6 ат. % U; UPd_3 – в области 23,3 – 24,8 ат. % U.

Бинарная система U-Ru характеризуется наличием пяти интерметаллических фаз: URu, плавящаяся конгруэнтно; U_2Ru , U_3Ru_4 , U_3Ru_5 и URu_3 , образующихся по перитектической реакции. Последнее соединение является единственной твердой фазой при температуре выше 1300 °C и кристаллизуется с образованием кубической структуры типа $AuCu_3$ [58].

Как следует из диаграммы фазового состояния U-Rh, возможно существование четырех интерметаллических соединений: U_4Rh_3 , U_3Rh_4 , U_3Rh_5 , являющихся перитектическими фазами, и конгруэнтно плавящегося URh_3 . Исследуемый URh_3 характеризуется наибольшей из всех ИМС системы температурой плавления и кристаллизуется с образованием структуры типа $AuCu_3$.

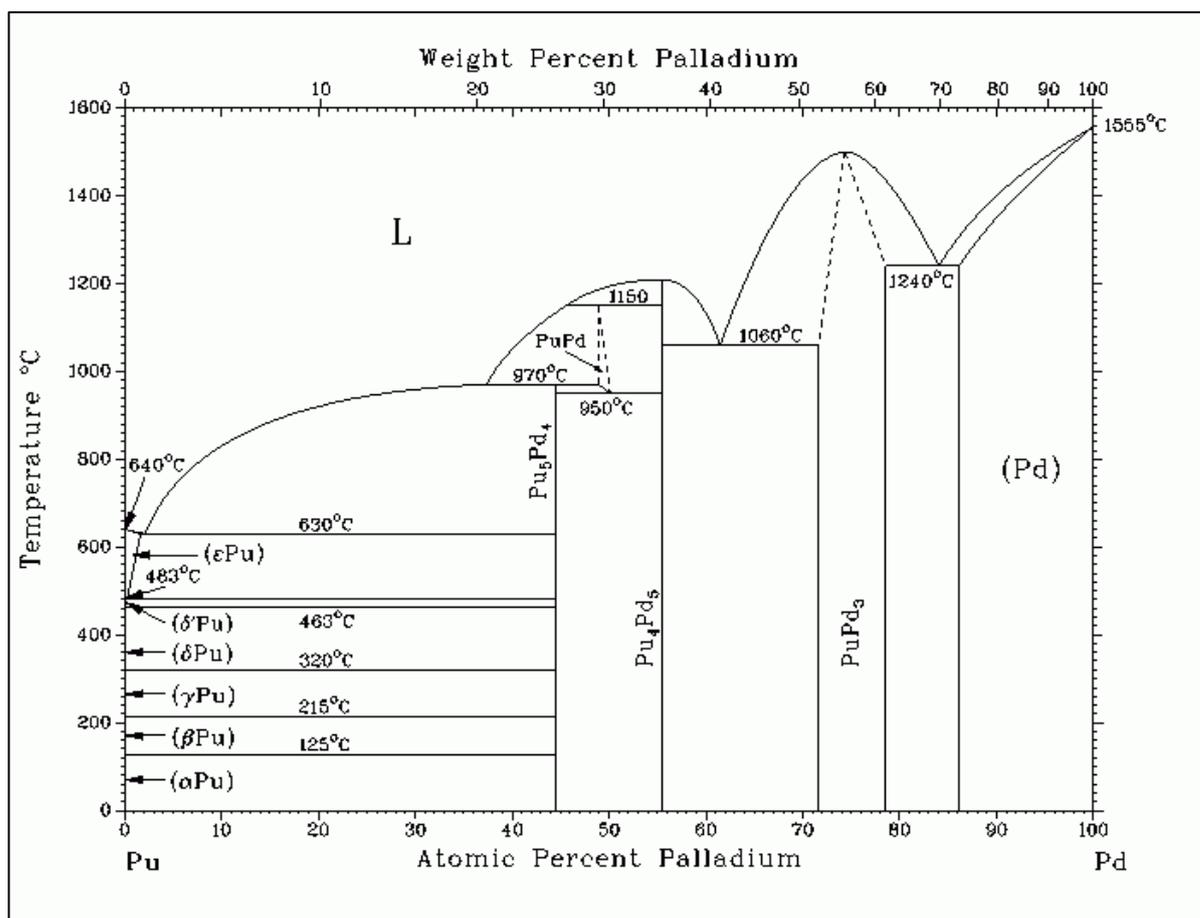


Рисунок 8 – Диаграмма состояния Pu-Pd

На рис. 8 представлена диаграмма состояния системы Pu-Pd. В системе существуют четыре соединения. ИМС Pu_3Pd_4 и PuPd_3 образуются конгруэнтно при температурах 1190 и 1500 °С соответственно; соединения Pd_5Pd_4 и PuPd кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 970 и 1150 °С соответственно; соединение PuPd при температуре 950 °С распадается по эвтектоидной реакции на смесь $\text{Pu}_5\text{Pd}_4 + \text{Pu}_3\text{Pd}_4$. При температурах 630, 1060 и 1240 °С осуществляются эвтектические превращения.

Растворимость Pd в ϵ -Pu и δ -Pu не превышает 1 ат.%, растворимость Pu в Pd при комнатной температуре составляет 13,6 ат.% и возрастает для 14,3 ат.% при температуре 1000 °С.

Соединение PuPd_3 имеет кристаллическую структуру типа AuCu_3 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) с параметром $a = 0,4077\text{-}0,4119$ нм в пределах области гомогенности соединения, равной 5 ат.%. Соединение Pu_3Pd_4 имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $\text{R}\bar{3}$) с параметрами $a = 0,7916$ нм, $\alpha = 114,2^\circ$, что в гексагональной симметрии соответствует параметрам решетки $a = 1,3304$ нм, $c = 0,5783$ нм (по другим данным $a = 1,3344$ нм, $c = 0,5744$ нм) [59,60].

Структурные и термодинамические свойства ИМС урана с благородными металлами (URu_3 , URh_3 и UPd_3) изучены достаточно подробно. В работах [61,62] описаны основные термодинамические характеристики сплавов URu_3 , URh_3 и UPd_3 . Основные значения по ИМС и чистым металлам сведены в табл. 4.

Стоит отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных термодинамическим свойствам данных ИМС [58,61,62,63,64,65], значения $\Delta_f G^0_T$ сильно отличаются у разных авторов в зависимости от выбранного ими метода измерений. Так, например, экстраполируя данные разных авторов можно получить значения $\Delta_f G^0_{298}(\text{URu}_3)$ от примерно - 69 до - 215 кДж/моль, $\Delta_f G^0_{1673}(\text{UPd}_3)$ от -259 до

-527 кДж/моль, $\Delta_f G^0_{1100}(\text{URh}_3)$ в зависимости от автора может принимать значение от -164 кДж/моль до примерно -340 кДж/моль. На данный факт не раз обращают внимание и сами авторы исследований.

Таблица 4 – Структурные и термодинамические характеристики металлических урана, плутония, палладия, рутения, ИМС UPd_3 , URu_3 , URh_3 и PuPd_3

Соединение	Структурные характеристики				$\Delta_f G^0$, кДж/моль
	Тип решетки, группа симметрии	Параметры решетки, Å			
		a	b	c	
Pd	Cub., Fm3m	3,889	–	–	–
Ru	Hex., P6 ₃ /mmc	2,686	–	4,272	–
Rh	Cub., Fm3m	3,803	–	–	–
α -U	Orthorhomb., Cmcm	2,854	5,870	4,955	–
Pu	Mon., P2 ₁ /m	6,183	4,822	10,963	–
UPd_3	Hex., P6 ₃ /mmc	5,776	–	9,652	-528
URu_3	Cub., Pm3m	3,967	–	–	-153
URh_3	Cub., Pm3m	3,992	–	–	-303
PuPd_3	Cub, Pm3m	4,408	–	–	-385

Значение $\Delta_f G^0(\text{PuPd}_3)$, характеризующее его устойчивость, экспериментально не определены. В то же время оценка величины $\Delta_f G^0$ при температуре 2000 К (1727 °С) для соединений PuRu_3 , PuRh_3 и PuPd_3 позволила получить значения -226, -301 и -385 кДж/моль соответственно [66,67].

Литературные данные указывают на значительные различия в физических свойствах соединений URh_3 и URu_3 и UPd_3 . Так, в отличие от UPd_3 , имеющего локализованный спин, в URu_3 наблюдаются локальные флуктуации спина, а значения коэффициентов электронной теплоемкости говорят о том, что URu_3 имеет типичное металлическое поведение, в UPd_3 отмечается малый вклад электронов проводимости в теплоемкость сплава. В то же время UPd_3 термодинамически более устойчив по сравнению с URu_3 , поскольку Pd имеет большее количество d-электронов, способных к

образованию связи, чем Ru [68]. Соединения URu₃ и URh₃ изоструктурны, имеют кубическую кристаллическую решетку типа AuCu₃, а также близкие значения параметров решетки. Несмотря на это значение энергии Гиббса для URh₃ превосходит соответствующее значение для URu₃, что говорит о большей термодинамической устойчивости первого. По всей видимости, как и в случае с Pd, связано это с количеством 4d-электронов. В пользу этого говорит тот факт, что устойчивость ИМС увеличивается в ряду URu₃<URh₃<UPd₃. Здесь стоит отметить, что большая разница в получаемых разными авторами значениях $\Delta_f G^0$ может привести и к обратным выводам. Так, в работе [65] полученная абсолютная величина $\Delta_f G^0_{1000}(\text{URh}_3)$ оказалось меньше соответствующего значения для URu₃, в результате чего исследователи пришли к выводу о большей устойчивости последнего, объясняя это тем, что увеличение энергии, необходимой для перевода связанных электронов в валентное состояние, имеет большее влияние на устойчивость соединения, чем само количество электронов, способных к образованию связи. Свойства PuPd₃, можно предположить, будут аналогичны свойствам UPd₃, однако количественные данные, подтверждающие это, в доступной литературе обнаружить не удалось.

1.6. Методы синтеза ИМС U и Pu с благородными металлами

В ходе выполнения данной работы, помимо непосредственного изучения свойств ИМС, остро стоял вопрос об их синтезе. Ниже приведен краткий обзор литературы, посвященный способам получения ИМС типа AnMe₃ (Me = Ru, Rh, Pd).

Специальные исследования, посвященные методам синтеза URu₃, URh₃, UPd₃ и PuPd₃ никогда не проводились, однако достаточно подробные описания методов синтеза и основные результаты можно найти в статьях, посвященных изучению их свойств. Ниже приведены некоторые из описанных методов.

В работе [63] описано изготовление интерметаллида UPd_3 из UN и губчатого палладия. Предварительно очищенные от примесей влаги и U_2N_3 палладий и мононитрид урана смешивали в стехиометрической пропорции и переплавляли при температуре $1077\text{ }^\circ\text{C}$ в высокочастотной индукционной печи. В качестве материала контейнера был выбран карбид тантала. Получившийся продукт шлифовали в сухом боксе и переплавляли, повторяя последовательность до тех пор, пока рентгенофазовый анализ не показывал завершение реакции. В результате получали образец, имеющий единственную интерметаллическую фазу UPd_3 . В качестве примеси отмечали присутствие UO_2 , источником которой являлся исходный нитрид.

Аналогичным образом синтезировали образцы URu_3 в работе [64]. Предварительно очищенные от примесей порошки Ru и UN смешивали в стехиометрическом соотношении и переплавляли в высокочастотной печи при температуре $1303\text{ }^\circ\text{C}$. Оборудование для плавки состояло из жаропрочной стеклянной трубы с водоохлаждаемым накопителем, содержащим тигель из карбида тантала на алундовой подложке. Трубу собирали в перчаточном боксе, помещали ее в индукционную катушку печи и подсоединяли систему газовой очистки. После промывки трубы очищенным аргоном проводили плавку. Получившийся образец шлифовали и переплавляли. Последовательность действий повторяли до тех пор, пока заданная структура не подтверждалась результатами РФА. Для удаления примеси UO_2 получившиеся образцы промывали в растворе азотной кислоты $[HNO_3]:[H_2O] = 1:1$.

В работе [69] для изготовления образцов URu_3 , URh_3 и UPd_3 в форме диска (диаметр примерно 10 мм, толщина 2 мм) использовали метод индукционной плавки чистых металлов под высоким вакуумом с последующим отжигом в течение 10 часов при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ при остаточном давлении не выше 10^{-5} Па. Полученные с помощью порошковой дифрактометрии структурные данные показали образование ИМС URu_3 и URh_3 с кубической структурой типа $AuCu_3$ и параметром решетки $a = 3,979\text{ \AA}$

и гексагонального UPd₃ (TiNi₃ тип структуры) с параметрами решетки $a = 5,778 \text{ \AA}$ и $c = 9,721 \text{ \AA}$. Измеренная плотность соединений составляла не менее 95 % от теоретически рассчитанных значений.

В работе [70] образцы ThPd₃, UPd₃ получали методом электродуговой плавки на медном водоохлаждаемом поде в атмосфере высокочистого аргона. Для обеспечения гомогенности сплава под поворачивали и переплавляли образец несколько раз. Потеря массы при изготовлении ИМС была измерена и оказалась малозначительной. Результаты РФА показали образование гексагональной структуры UPd₃ с элементарной ячейкой из 16 атомов. Полученные значения параметров решетки коррелировали с литературными данными. Электродуговая плавка также использовалась в работах [71, 72, 73] для изготовления образцов UPd₃, UPd₄, URh₃ и URu₃. Предварительно ИМС отжигали в течение 100 часов при температурах 1050 °С (UPd₃, UPd₄) и 727 °С (URh₃, URu₃) в кварцевой капсуле, запаянной под вакуумом. Качество полученных ИМС проверяли методом РФА. При использовании метода электродуговой плавки в качестве исходных материалов практически всегда выступают металлические уран и БМ.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать вывод, что, как и в случае многих других металлических материалов, основными методами получения ИМС являются методы высокотемпературной металлургии, сопряженные с некоторыми особенностями, характерными только для интерметаллических соединений, а именно: высокими температурой плавления и активностью смеси при температурах синтеза [74].

В случае интерметаллидов урана с рутением и палладием наиболее популярными методами получения являются электродуговая или индукционная плавка. Для обеспечения большей гомогенности и снятия внутренних напряжений можно проводить отжиг образцов при температуре 727 – 1050 °С.

Во избежание окисления и привнесения посторонних примесей сплавление металлических компонентов почти всегда необходимо проводить

в вакууме или атмосфере инертного газа. В настоящее время часто применяют керамические тугоплавкие тигли из оксидов бериллия, циркония, в отдельных случаях – из оксида алюминия. Если один из компонентов летуч, то для сведения к минимуму потерь из-за дистилляции эксперимент следует проводить в атмосфере высокочистого аргона. Наиболее удобно в экспериментах по синтезу применять электродуговую плавку, это особенно желательно, если сплавляемые металлы существенно отличаются по удельному весу, так как при этом достигается максимальная гомогенность.

1.7. Химические и электрохимические свойства интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами

1.7.1. Электрохимические свойства $PuPd_3$ в расплавах хлоридов щелочных металлов

Количественная оценка термодинамических параметров и кинетики электрохимического окисления $PuPd_3$ в расплавах хлоридов с использованием данных доступной литературы затруднена. Из сравнения структурных характеристик металлического Pu и его ИМС (табл. 4) следует, что образование последнего ведет к упорядочению кристаллической структуры с образованием решеток высшей симметрии. Из общих соображений это должно приводить к повышению устойчивости ИМС к окислению по сравнению с металлическим плутонием. Исследование электрохимического восстановления Pu(III) в расплаве $3LiCl - 2KCl$ на электроде из металлического Mo показало, что процесс окисления образующегося на катоде δ -Pu является обратимым и протекает при окислительных потенциалах, превышающих $-1,65$ В Ag/AgCl [75]. Очевидно, что окисление интерметаллических соединений плутония с благородными металлами должно протекать при более высоких окислительных потенциалах. В процессе электрорафинирования (U,Pu)N их окисление, сопровождающееся переходом плутония в солевую фазу будет возможно при потенциалах анода менее $-0,50 - -0,55$ В / Ag/AgCl. Это обусловлено тем, что

для увеличения электропроводности системы в анодную корзину аппарата электрорафинирования (U,Pu)N вводят подслои кадмия. Поскольку потенциал электрохимического окисления кадмия $E^*_{Cd(II)/Cd}$ составляет $-0,61 \text{ В / Ag/AgCl}$ [76]), превышение этого значения будет приводить к анодному окислению последнего. Таким образом, в процессе электрорафинирования (U,Pu)N количественный перевод плутония, связанного в ИМС с благородными металлами, в солевую фазу за счет электрохимического растворения последних возможен в достаточно узком «электрохимическом окне» потенциалов кадмиевого анода от $-1,6$ до $-0,55 \text{ В / Ag/AgCl}$.

1.7.2. Химические и электрохимические свойства соединений URu₃, URh₃ и UPd₃ в водных растворах азотной кислоты

Как и в случае с PuPd₃, количественная оценка скоростей растворения интерметаллических соединений URu₃, URh₃, UPd₃ в контакте с водными растворами на основании данных доступной литературы затруднена. Исходя из общих соображений ИМС, должны обладать большей устойчивостью к окислению в водных растворах по сравнению с металлическим ураном, поскольку образование интерметаллидов ведет к упорядочению кристаллической структуры с образованием решеток высшей симметрии. В обзорах [77,78] подробно описан процесс растворения металлического урана и его сплавов, представляющих собой твердые растворы на основе металлического урана в α - и γ -фазах, в электролитах на основе азотной кислоты. Установлено, что процесс происходит по автокаталитическому механизму и его скорость определяется скоростью накопления и значением стационарной концентрации HNO₂ в растворе. Механизм окисления металлического палладия в растворах азотной кислоты изучен в гораздо меньшей степени [79]. Установлено, что в растворах, содержащих более 4 моль/дм^3 HNO₃, металлический палладий количественно растворяется с образованием комплексных ионов Pd(NO₃)_x^{(2-x)+} [80].

Металлический рутений обладает чрезвычайной устойчивостью по отношению к окислению в водных растворах кислот. Этот металл практически не растворяется даже в «царской водке», но может быть частично окислен с образованием Ru(III) в насыщенном кислородом растворе HCl в гидротермальных условиях [81]. Перевод металла в водные растворы обычно осуществляют сплавлением с окислительными щелочными плавами либо с помощью электрохимических методов [82,83].

Было установлено, что в нейтральных растворах 0,1 моль/дм³ HClO₄ (pH = 4,0 – 9,0) коррозионные характеристики α-U, легированного 5 вес. % Ru, мало отличаются от соответствующих характеристик чистого α-U [84]. В растворах кислот легирование урана рутением понижает скорость коррозии и растворения сплава [85]. В растворах 0,5 – 6 моль/дм³ HNO₃ скорость коррозии сплава U - 5 вес. % Ru была значительно меньше по сравнению с чистым α-U [86]. В то же время на электроде U - 5 вес. % Ru в растворах HNO₃ наблюдалось снижение потенциала перепассивации на 100 – 150 мВ по отношению к его значению на электроде α-U. Наблюдавшиеся различия связаны с образованием ИМС U₂Ru на межкристаллитных поверхностях твердого раствора U-Ru, которое приводит к изменению перенапряжения реакции восстановления ионов NO₃⁻ на поверхности электрода. Это означает, что коррозия и растворимость сплавов урана с БМ в растворах азотной кислоты определяются не только термодинамической устойчивостью соединений, но и характером окислительно-восстановительных реакций, протекающих на их поверхности. Характер этих реакций и их направление, в свою очередь, во многом зависят от микроструктуры поверхности образцов.

Как и Ru, металлический Rh в водных средах крайне устойчив к действию окислителей. Подобно Ru он не растворяется даже в «царской водке», хотя в высокодисперсном состоянии проявляет частичную растворимость. Также частичное растворение родия наблюдается в соляной кислоте в присутствии кислорода и в высокодисперсном состоянии в

кипящей серной кислоте. Наиболее часто для перевода Rh в раствор используют спекание с щелочами и электрохимические методики [87]. При анодном окислении Rh пассивируется, что объясняется адсорбцией кислорода на поверхности металла, в результате чего образуются диполи. Их отрицательно заряженные полюса обращены в направлении от поверхности электрода к электролиту, что мешает переходу Rh в раствор. Также при анодном окислении образуются пассивирующие пленки, представляющие собой гидратированные оксиды Rh(I) и Rh(III) [87,88,89]. В работах [89,90] подробно рассмотрены электрохимические свойства и электрохимическое растворение Rh в H₂SO₄. Методами циклической вольтамперометрии с онлайн регистрацией концентрации родия показано, что скорость анодного растворения родия значительно уступает скорости катодного растворения его окислов. При этом есть прямая зависимость между количеством окислов, образующихся при прохождении анодной части кривой и количеством родия, переходящего в раствор при развертке потенциала в обратном направлении. Авторы связывают растворимость Rh с образованием гидратированного оксида Rh(OH)₃ (или Rh₂O₃·xH₂O), неустойчивого в 0,5 моль/дм³ H₂SO₄. Потенциал пары E(Rh/Rh(OH)₃) оценивался в +0,4 В / Ag/AgCl.

Анализ доступной литературы показал, что БМ являются одними из основных продуктов деления, образующихся в процессе выгорания топлива на основе СНУП. Основная форма существования БМ в отработавшем нитридном топливе представляет собой интерметаллические фазы состава AnMe₃ (An=U,Pu;Me=Ru,Rh,Pd). Несмотря на то что присутствие этих фаз может привести к потерям ядерного материала, в настоящее время нет четкого представления об их поведении в технологических средах ни одной из предложенных схем переработки СНУП ОЯТ. Настоящая работа призвана создать научные основы для понимания поведения данных ИМС в основных технологических средах, используемых при переработке топлива гидрometаллургическим, пироэлектрохимическим и комбинированным (пиро+гидро) методами: азотнокислые растворы и расплавы ХЩМ.

Полученные данные позволили бы оценить влияние присутствия ИМС на различные этапы предлагаемых схем и избежать потери ценного ядерного материала. Помимо этого, в рамках работы была проведена оценка возможности доизвлечения ЯМ из состава ИМС с благородными металлами, предложены соответствующие методики.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Исходные материалы и их подготовка

Для изготовления интерметаллических соединений использовались следующие материалы: порошки металлических Ru, Rh (х.ч.), пластинки Pd (х.ч.), металлические плутоний и уран (х.ч.). Палладий для синтеза соединения $PuPd_3$, а также некоторых образцов UPd_3 получали из оксида палладия(II) фирмы Acros Organics (производство – США, чистота 99,999%) путем термического разложения при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кварцевые лодочки с оксидом палладия загружались в кварцевую трубу внешним диаметром 25 мм толщиной стенки 2 мм. Трубу помещали в горизонтальную трубчатую печь SNOL 0,4/1250. В начало и в конец трубы вставлялись фторопластовые фланцы, через которые с помощью фторопластовых трубопроводов осуществлялись подача аргона в зону реакции и удаление газов соответственно. Использовался аргон чистый по ГОСТ 10157-79. Технологический процесс восстановления проводили при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов. В результате восстановления получали металлический палладий в виде «губки», из которой были отпрессованы три таблетки диаметром 9,4 мм, высотой от 5 до 8 мм, общей массой 9,93 г.

В качестве солевого электролита при изучении свойств $PuPd_3$ использовали эвтектическую смесь $3LiCl - 2KCl$, обезвоженную путем плавления в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} торр с последующей зонной плавкой.

2.2. Оборудование для анализа химического и фазового состава образцов ИМС

Фазовый состав поверхности слитка $PuPd_3$ определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Empyrean (Panalytical). Дифрактограммы регистрировались в излучении CuK_{α} (никелевый фильтр и X'Celerator).

Исследование микроструктуры сплава PuPd_3 проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM-TMP, оснащенного рентгеновским спектрометром волновой дисперсии IncaWave 700 и спектрометром энергетической дисперсии x-Max, с помощью которого был проведен рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Массовая доля химических элементов определялась с использованием методики ХРР-коррекции, встроенной в программу управления спектрометрами.

Рентгеноструктурный анализ образцов ИМС UMe_3 ($\text{Me}=\text{Ru,Rh,Pd}$) проводился на дифрактометре ДРОН-4, оснащенный острофокусной трубкой БСВ-29 с медным катодом. Рентгеноспектральный анализ и изучение морфологии проводили на сканирующем электронном микроскопе Camscan-4S с приставкой рентгеноспектрального микроанализа Link Analytical AN10000 оснащенной охлаждаемым жидким азотом энергодисперсионным детектором Link Analytical Pentafet 507.

Изменение структуры поверхности ИМС после экспериментов по растворению проводили методом оптической микроскопии на микроскопе BX51TRF (Olympus, США).

2.3. Электрохимическое оборудование

2.3.1. Оборудование для изучения электрохимических свойств PuPd_3 в расплавленной эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

Для проведения электрохимических измерений на электроде PuPd_3 использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, конструкция которой традиционно используется в ОАО ГНЦ НИИАР [91] и ИВТ УрО РАН [92] (рис. 9), однако в ее состав был внесен ряд изменений. Так, хлорный электрод сравнения (12) был заменен на хлорсеребряный, представлявший собой серебряную проволоку, погруженную в кварцевую трубку, заполненную эвтектикой $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, содержавшей 0,75 моль/кг

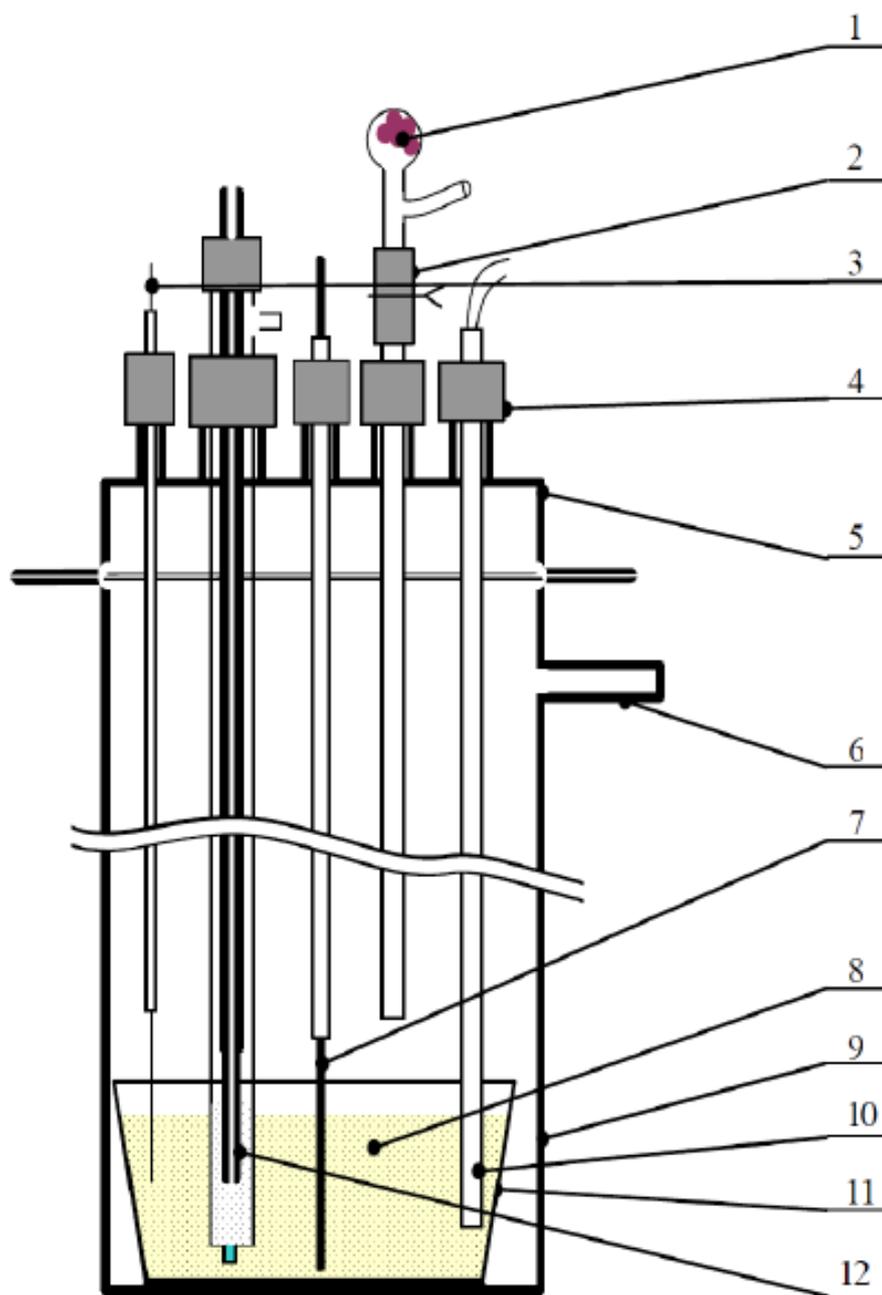


Рисунок 9 – Схема экспериментальной ячейки для кинетических исследований: 1 – навеска деполяризатора; 2 – шлюзовое устройство со сбрасывателем; 3 – рабочий электрод; 4 – уплотнения из вакуумной резины; 5 – кварцевая крышка со шлифом; 6 – патрубок; 7 – противоэлектрод; 8 – солевой расплав; 9 – кварцевая пробирка; 10 – Pt/Pt-Rh термопара в кварцевом чехле; 11 – тигель из стеклоглерода; 12 – хлорный электрод сравнения [92]

AgCl. Потенциал данного электрода относительно хлорного электрода сравнения в интервале температур 450 – 650 °С составляет $-1,070 \pm 0,003$ В / Cl₂/Cl⁻. Токоподвод был выполнен из платины. Контакт электрода сравнения с соевым электролитом осуществлялся через мембрану из пористого стекла PYREX, что ограничивало верхний температурный предел работоспособности электрода (650 – 670 °С) и срок его корректной работы. Вспомогательный электрод (7) представлял собой пруток из стеклоуглерода СУ-2000, без чехла. Тигель для расплава соли (11) имел форму цилиндра и был выполнен из кварцевого стекла. Перед загрузкой в аппарат солевую эвтектику сушили расплавлением в вакууме при остаточном давлении 10⁻² торр, охлаждали в сухом боксе с инертной атмосферой (содержание паров H₂O менее 5 ppm, кислорода – менее 1 ppm), взвешивали в инертной атмосфере и передавали навеску 261 г для загрузки в электрохимическую ячейку в герметичной таре. Для того чтобы свести к минимуму увлажнение соли в процессе перегрузки в ячейку, на воздухе использовали плавленные слитки соли размером не менее 2-3 см.

Сборка и запуск электрохимической ячейки проводились в следующей последовательности:

- 1) монтаж устройств (рабочий электрод, электрод сравнения, вспомогательный электрод, пробоотборник, термодарный чехол) на крышке ячейки с таким расчетом, чтобы при ее установке все устройства оставались выше уровня электролита;
- 2) перегрузка солевой эвтектики из герметичной тары в тигель и загрузка тигля в ячейку;
- 3) установка и герметизация крышки с устройствами;
- 4) нагрев ячейки до минимальной рабочей температуры – 450 °С;
- 5) последовательная установка устройств в рабочее положение и проверка электрических соединений.

Для регистрации электрохимических характеристик системы использовали потенциостат Autolab PGSTAT (Metrohm, Швейцария) с

пакетом программного обеспечения Autolab 4.9. Основными использованными в работе методами были измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ), циклическая вольтамперометрия (ЦВ) со скоростями развертки потенциала dE/dt от 0,02 до 1 В/с и электролиз при контролируемом токе (ГСЭ).

2.3.2. Оборудование для изучения поведения ИМС URu₃, URh₃ и UPd₃ в азотнокислых растворах

Для проведения электрохимических измерений, а также для электрохимического растворения сплавов использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка. Объем ячейки составлял 20 см³, материал – стекло PYREX. Рабочий электрод представлял собой образец ИМС, помещенный в держатель из Pt или Ta. В качестве вспомогательного электрода использовали кусок платиновой фольги размером 1x1 см. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного (Ag/AgCl) электрода сравнения ($E = +208 \pm 3$ мВ / н.в.э.). Для проведения электрохимических измерений использовали потенциостат-гальваностат Autolab AUT302N (Metrohm, Швейцария). Регистрация экспериментальных данных и первичная обработка данных проводилась с помощью программы NOVA 1.11.2.

В ходе исследования использовали методы линейной вольтамперометрии (ЛВ), измерения ПРЦ и гальваностатического электролиза. Концентрацию растворенного в электролите кислорода перед регистрацией кривых снижали за счет барботажа Ag высокой чистоты.

Химическое растворение проводили в конической колбе объемом 50 см³. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки на скорости 300 об/мин. Окислительный потенциал измеряли с помощью иономера pH-/Ion Meter 692 (Metrohm, Швейцария).

2.4. Аналитический контроль

Для определения содержания плутония и палладия в солевом электролите из него при помощи капилляра отбирали 1 – 2 см³ расплава соли. После охлаждения пробу взвешивали, растворяли в 0,5 моль/дм³ HNO₃ и доводили до постоянного объема. В полученном растворе проводили количественное определение плутония и палладия. Определение содержания плутония проводили после соответствующего разбавления при помощи метода α -спектрометрии.

Концентрацию урана(VI) в растворе определяли классическим спектрофотометрическим методом, измеряющим светопоглощение комплексов U(VI) с арсеназо III [93]. Высокий молярный коэффициент поглощения комплекса $\varepsilon_{U(VI)} = 37737 \pm 544$ обеспечивал предел обнаружения U(VI), равный $4,0 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ с точностью 1,4 %.

Концентрацию рутения определяли с использованием спектрофотометрического метода, использующего для определения собственную окраску соединений Ru(VI) [87]. Измерения проводили при длине волны $\lambda = 385$ нм ($\varepsilon = 1820 \pm 48$). Предел обнаружения 10^{-4} моль/дм³.

Концентрацию палладия определяли с использованием спектрофотометрического метода, использующего светопоглощение комплексов Pd(II) с тиомочевинной при длине волны 310 нм [87]. Предел обнаружения Pd(II) составлял 0,0015 моль/дм³, точность определения 3,2 %.

Концентрацию урана и БМ в растворах, полученных после экспериментов по растворению, уточняли методом атомно-адсорбционной спектроскопии с помощью спектрометра сверхбыстрого сканирования AA 240 FS (Varian, США). Конечная концентрация HNO₃ измерялась методом ионной хроматографии с помощью ионного хроматографа Compact IC 761 (Metrohm, Швейцария).

Глава 3. Синтез интерметаллических соединений и анализ полученных образцов

3.1. Синтез интерметаллических соединений

3.1.1. Получение ИМС плутония с палладием и изготовление из него электрода для электрохимических исследований

Интерметаллид $PuPd_3$ получали путем плавления навесок металлических Pu и Pd, взятых в мольном соотношении 1:3, в индукционной печи в тигле из MgO. В нескольких экспериментах по получению ИМС наблюдалась большая скорость реакции синтеза с выделением тепла, при этом синтезируемый материал «разбрасывался» по стенкам тигля. Для того чтобы уменьшить скорость реакции синтеза, было принято решение не прессовать шихту в брикет, а разместить плутониевый слиток внизу тигля, над ним положить палладиевые таблетки.

Подготовленный тигель с шихтой устанавливался в индуктор, в качестве теплового изолятора использовалась кварцевая труба внешним диаметром 25 мм, высотой 90 мм, толщиной стенки 1,5 мм. Сборка для синтеза ИМС приведена на рис. 10. Керамическая крышка 9 и керамическая втулка 10 использовались в сборке для предотвращения выброса жидкого металла во время реакции синтеза ИМС. Подготовленная сборка помещалась в вакуумную камеру установки приготовления сплавов (УПС), созданной в лаборатории инновационного и экспериментального топлива радиохимического отделения ОАО "ГНЦ НИИАР" на базе полупроводникового преобразователя высокой частоты ППВЧ-16-10 ("Рэлтек", г.Екатеринбург) и нержавеющей перчаточного бокса БП-1-НЖ [94], после чего ее объем вакуумировался до предельного остаточного давления 10^{-8} Па (преобразователь ПМИ-2, вакуумметр ВИТ-3).

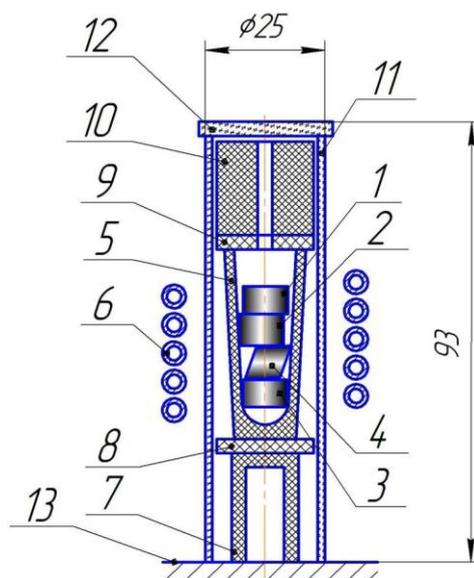


Рисунок 10 – Сборка для синтеза ИМС: 1, 2, 3 – таблетки палладия; 4 – слиток плутония; 5 – тигель из MgO; 6 – водоохлаждаемый индуктор; 7 – керамическая подставка; 8 – алундовая подложка; 9 – алундовая крышка со смотровым отверстием; 10 – керамическая втулка; 11 – труба из кварцевого стекла; 12 – крышка из кварцевого стекла; 13 – дно вакуумной камеры УПС

После выхода ППВЧ на рабочий режим в течение 5 мин включали нагрев сборки для синтеза ИМС. Выходная мощность преобразователя увеличивалась ступенчато, начиная с 0,8 кВт через 0,1 кВт. При значении 1,5 кВт прошла реакция синтеза ИМС, которая длилась в течение 1-2 с, при этом визуально наблюдалась «вспышка» с выбросом капель металла через смотровое отверстие сборки. После этого нагрев отключали.

После остывания сборки в течение 30 мин производили напуск воздуха в вакуумную камеру УПС, извлекали сборку и разбирали ее. После разделки тигля удалось отделить от материала тигля 6,81 г (38,07 % от загруженного материала) ИМС плутония с палладием в виде небольших слитков и крупки.

Из полученного сплава (ИМС) были отобраны несколько фрагментов общей массой 4,1 г для отливки слитка. Данные фрагменты были загружены в тигель.

Опытным путём было установлено, что фрагменты полученного ИМС разогреваются индукционными токами до температуры менее 600-650 °С

(при дневном свете отсутствовало свечение плава). Поэтому, было принято решение об использовании косвенного радиационного нагрева фрагментов полученных ИМС. В качестве источника теплового излучения использовали отрезок трубки из тантала диаметром 20 мм, высотой 30 мм и толщиной стенки 1 мм. Этот отрезок размещали в сборке между тиглем (5) и кварцевым изолятором (11) (рис. 10). Тигель с фрагментами ИМС помещали внутрь сборки и нагревали ее при максимальной для данной садки мощности – 3,8 кВт (ППВЧ), через 2 мин после начала нагрева фрагменты расплавились. В результате плавки был получен слиток массой 3,4 г, диаметром около 9 мм. Часть ИМС, которую удалось отделить от поверхности тигля после выплавки слитка (около 900 мг) в дальнейшем использовали для приготовления образцов для рентгенофазового анализа (РФА).

С учетом общих рекомендаций по изготовлению рабочего электрода из ИМС PuPd_3 и неудачных экспериментов по вплавлению тонкой проволоки в расплавленный образец было предложено вплавить токоподвод из тантала в слиток PuPd_3 . Токоподвод представляет собой танталовый пруток длиной 42 мм, нижняя половина прутка имела диаметр 3,1 мм, верхняя – 5,6 мм. Для изготовления образца на тонкую часть прутка необходимо было наплавить слиток исследуемого ИМС. Было принято решение вплавлять разогретый электрод в «холодный» слиток сплава. Слиток ИМС был помещён на дно тигля, на него устанавливали токоподвод тонким торцом вниз так, чтобы тонкая часть его размещалась по высоте индуктора в середине. Включали нагрев на максимальную мощность (1,8 кВт для данной садки) и через 1,5 мин через боковое смотровое окно вакуумной камеры наблюдали движение токоподвода вниз, т.е. его вплавление в слиток. После этого нагрев немедленно отключали, чтобы обеспечить минимальный взаимный диффузионный поток компонентов слитка в материал токоподвода и Та в фазу ИМС и, таким образом, обеспечить максимальную механическую прочность наплавки.

3.1.2. Получение ИМС урана с благородными металлами

ИМС URu_3 , URh_3 и UPd_3 были приготовлены методом плавки в электродуговой печи 5SA (Centorr Vacuum Industries 5 single arc, США) с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Навески металлического урана и спрессованного порошка Rh или Ru или пластинок Pd загружали в дуговую печь и переплавляли несколько раз по отдельности в токе очищенного Ar. Очистку газа (99,998%) проводили с помощью системы предварительной очистки инертных газов Sircal MP-2000 (Великобритания). Переплавку проводили до тех пор, пока получающиеся слитки не приобретали металлический блеск без значительных следов побежалости. Основная цель данного этапа – очистка материалов от примесей, прежде всего, от оксидных фаз. Опытным путем было обнаружено, что предварительная переплавка исходных материалов облегчает их дальнейшее сплавление.

Подготовленные слитки металлов затем помещали на один под и переплавляли 6-10 раз при силе тока 150-250 А. Значение силы тока задавали на приборной панели трансформатора Miller Gold Star 402A (США), питающего дуговую печь. Часть полученных образцов отбирали для исследования их состава и структуры методами РФА и СЭМ, оставшиеся образцы еще раз переплавляли на специальном поде для придания им цилиндрической формы, пригодной для проведения электрохимических измерений. В конечном итоге получались слитки ИМС в виде цилиндров со следующими параметрами:

- диаметр основания..... 0,8 см;
- высота..... 0,8-1,0 см;
- масса..... 5-7 г.

Основания образцов шлифовались/полировались для удаления остатков окислов, а также для создания плоской поверхности. После этого образцы передавались для проведения электрохимических измерений.

3.2. Изучение химического и фазового состава ИМС актинидов с благородными металлами, полученных разными методами

Штрих-дифрактограмма поверхности интерметаллида PuPd_3 , синтезированного путем индукционной плавки, представлена на рис. 11. Данные показывают, что в полученном образце основной фазой является PuPd_3 . Отражения, наблюдавшиеся на углах $2\theta = 10^\circ$ и $2\theta = 54^\circ$, принадлежали примесной фазе, состав которой идентифицировать не удалось. Сравнение с дифрактограммами металлических Pu , Pd , PuO_2 и PdO показало, что данные пики не соответствуют ни одной из вышеперечисленных фаз. Слабо выраженный характер наблюдавшихся отражений PuPd_3 свидетельствовал о том, что размер кристаллитов в образце не превышал 10 мкм.

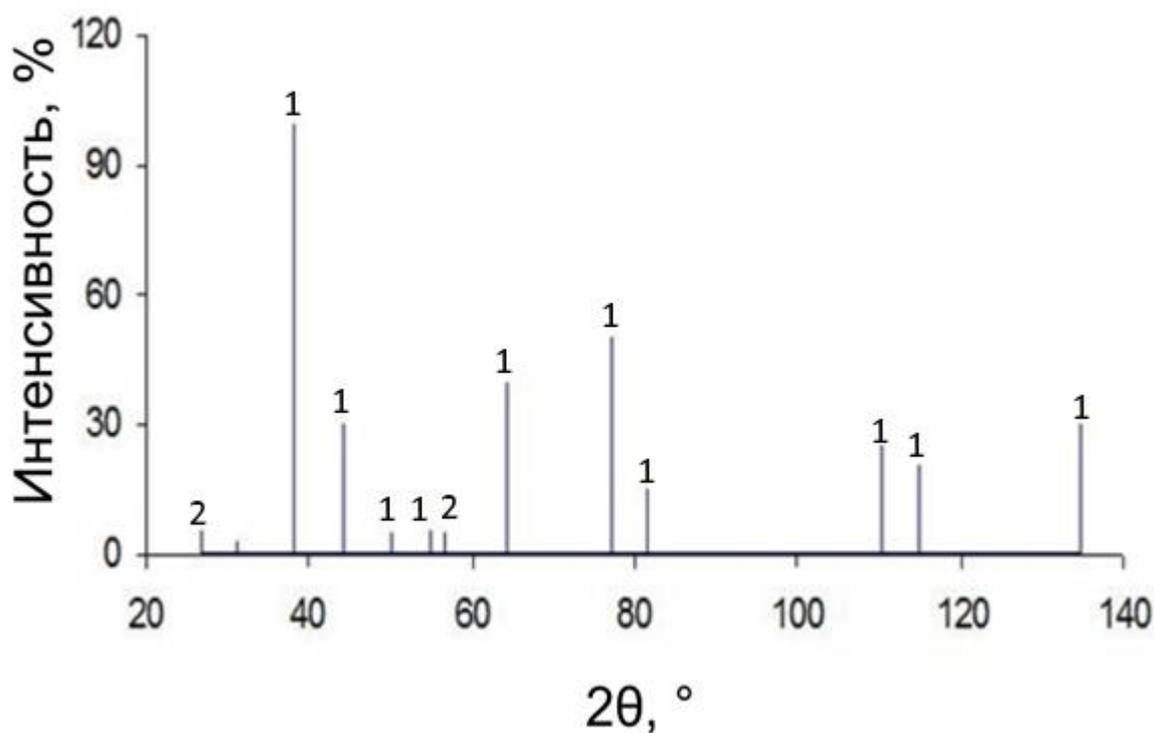


Рисунок 11 – Штрих-дифрактограмма поверхности слитка PuPd_3 : 1 – пики PuPd_3 , 2 – пики примесной фазы. Условия регистрации: излучение $\text{CuK}\alpha$, без монохроматора

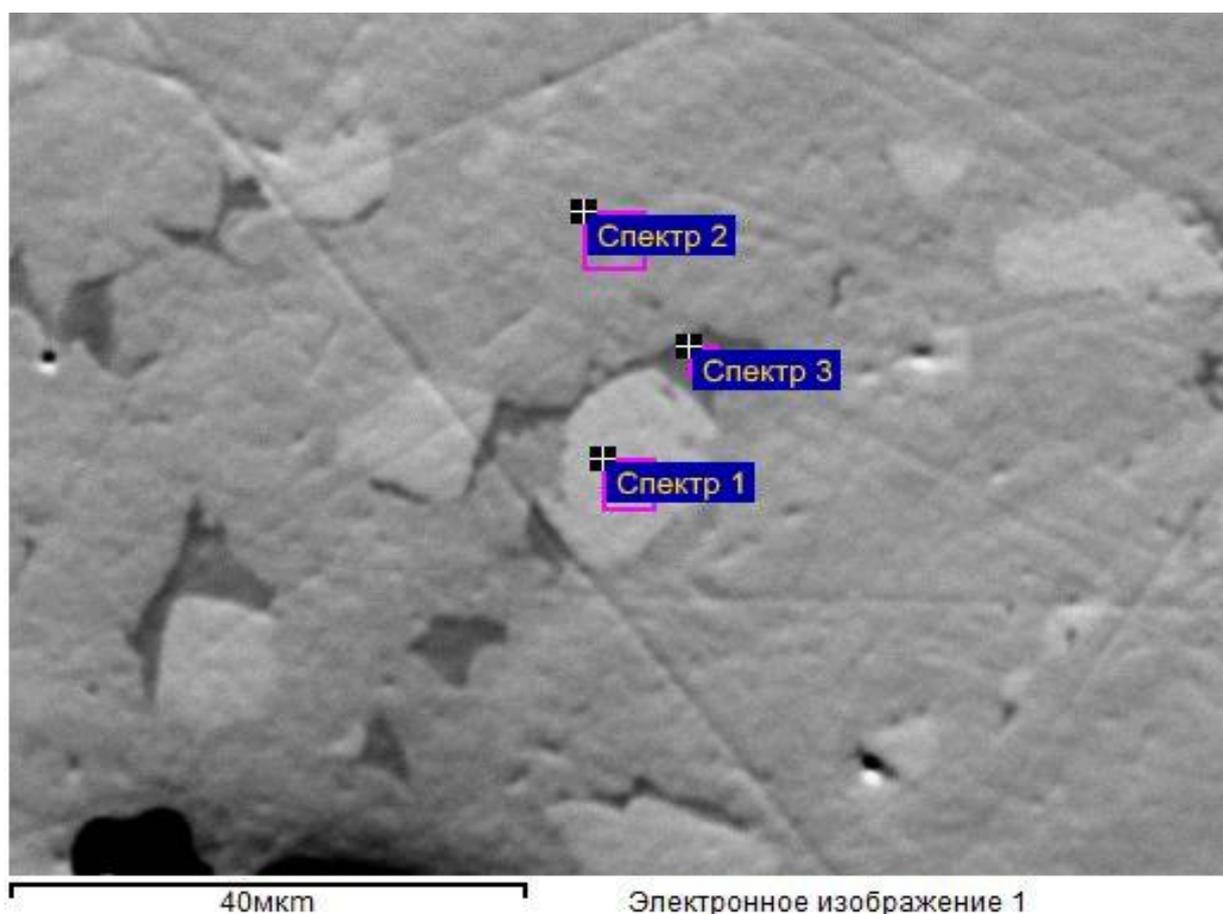


Рисунок 12 – Изображение СЭМ шлифа поверхности PuPd_3 в режиме отраженных электронов. Спектр 1-3 – точки на поверхности, исследованные методом РСМА

Таблица 5 – Распределение компонентов ИМС на поверхности образца PuPd_3

Фаза	Элемент, ат. %			
	Pu	Pd	Ga	Si
p1	29,3±0,4	65,5±0,8	1,0±0,2	0,17±0,07
p2	18±1	76±1	1,1±0,5	0,7±0,4
p3	3,1±0,4	87±1	4,1±0,6	3,7±0,1

Типичное изображение СЭМ поверхности образца представлена на рис. 12. На изображении отчетливо видно наличие трех основных фаз: основной серой, а также светлых и темных включений. Поскольку съемка проводилась в режиме отраженных (обратно-рассеянных) электронов с Z-контрастом, можно сделать вывод о разнице значений средней молярной массы представленных фаз, вызванной, по всей видимости, их различным обогащением по плутонию. Средний состав данных фаз, полученный методом РСМА, приведен в табл. 5. Из представленных данных следует, что

мольное соотношение Pu:Pd в основной фазе сплава p2 (спектр 2, рис. 12) составляло примерно 1:4,2. Регулярные кристаллиты p1, размер которых не превышал 40-60 мкм (спектр 1, рис. 12), имели повышенное содержание Pu и характеризовались мольным соотношением Pu:Pd = 1:2,23. На диаграмме состояния системы Pu-Pd (рис. 8) можно увидеть, что фазы данного состава представляют собой эвтектики, образующиеся при температурах 1240 °С и 1060 °С соответственно. Их образование, по всей видимости, связано либо с характером охлаждения сплава в индукционной печи, либо с тем фактом, что для обеспечения гомогенности необходимо увеличение количества переплавок и/или отжиг полученных образцов. Тем не менее, приведенные выше данные РФА убедительно показывают, что в основе кристаллических решеток обоих эвтектик лежит именно решетка PuPd₃, следовательно, с высокой долей вероятности данные, полученные для этих фаз, могут быть экстраполированы на целевое соединение. В тоже время гетерогенная структура сплава объясняет наличие на дифрактограмме неидентифицированных примесных пиков и слабый характер основных отражений. Концентрация примесных металлов Si и Ga увеличивалась от центра к внешней поверхности шлифа. Помимо них на поверхности образца были обнаружены следы Mg, W, Ta и Mo. Отмечалось наличие в слитке небольшой технологической пористости 2-3 %.

В отличие от PuPd₃ интерметаллические соединения состава UMe₃ (Me = Ru, Rh, Pd) получали методом электродуговой плавки. Данные РФА и СЭМ полученных образцов представлены на рис. 13-15 и 16-18 соответственно. Приведенные дифрактограммы свидетельствуют о том, что во всех образцах сплавов основная фаза представляла собой целевой интерметаллид. Небольшое смещение основных пиков вправо относительно референсных значений 2θ , очевидно, связано с изменениями параметров кристаллической решетки, вызванной несущественным избытком урана в соединении. В случае URu₃ и UPd₃ (рис. 13а и 13в) на дифрактограммах также наблюдалось наличие примесных пиков. Идентифицировать

соответствующие им соединения по базе данных COD не удалось. Поиск фаз был ограничен всеми возможными элементами системы – БМ, U, O, N, W, Cu.

Данные СЭМ показали, что в целом образцы ИМС имели гомогенную структуру. В случае URu_3 (рис. 14а) помимо основной фазы на фотографиях наблюдалось наличие регулярных светлых областей в виде прожилок. Их цвет мог свидетельствовать о повышенном содержании в них урана. Однако с помощью метода РСМА обнаружить существенное различие в составах двух фаз не удалось. Наблюдавшиеся на образцах темные включения в виде точек и пятен представляли собой артефакты, обусловленные неравномерностью углеродного напыления. Данные РСМА показали, что состав основной фазы в каждом образце был примерно одинаков: 24 - 25 ат. % U, 72 – 74 ат. % БМ, что говорило о соответствии полученного ИМС заданному составу. В образце URu_3 наблюдался чуть больший избыток по урану относительно остальных образцов.

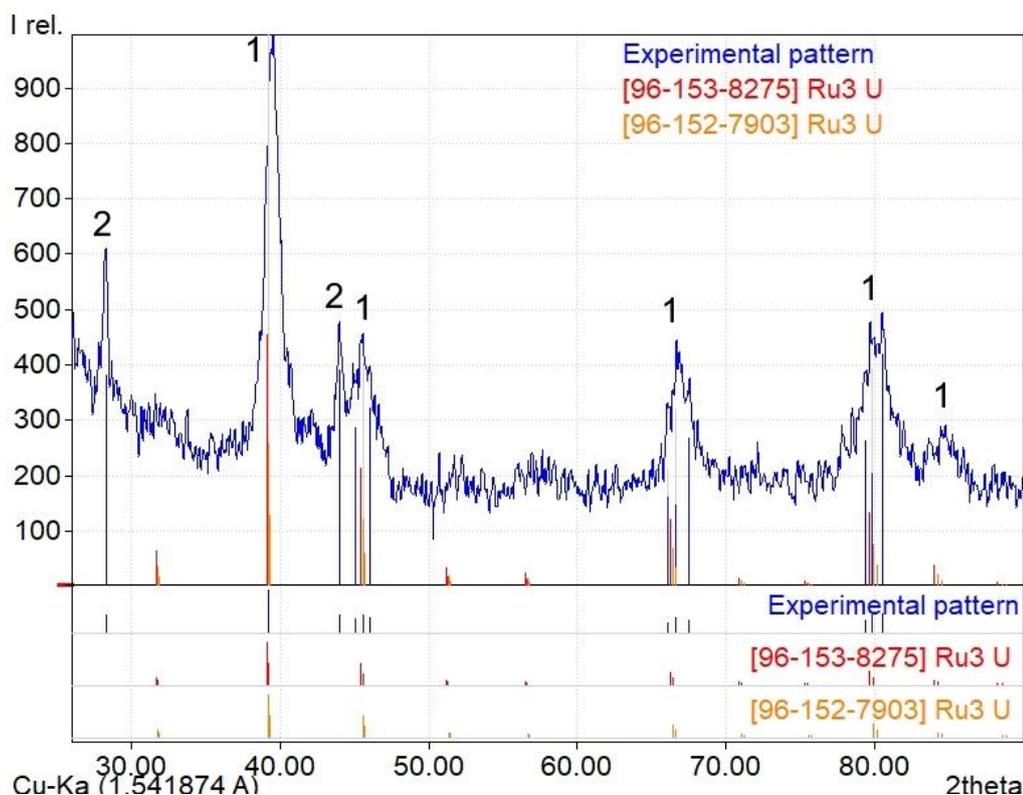


Рисунок 13 – Дифрактограмма образца URu_3 : 1 - пики целевого ИМС, 2 – пики примесной фазы. Условия регистрации: излучение CuK_{α}

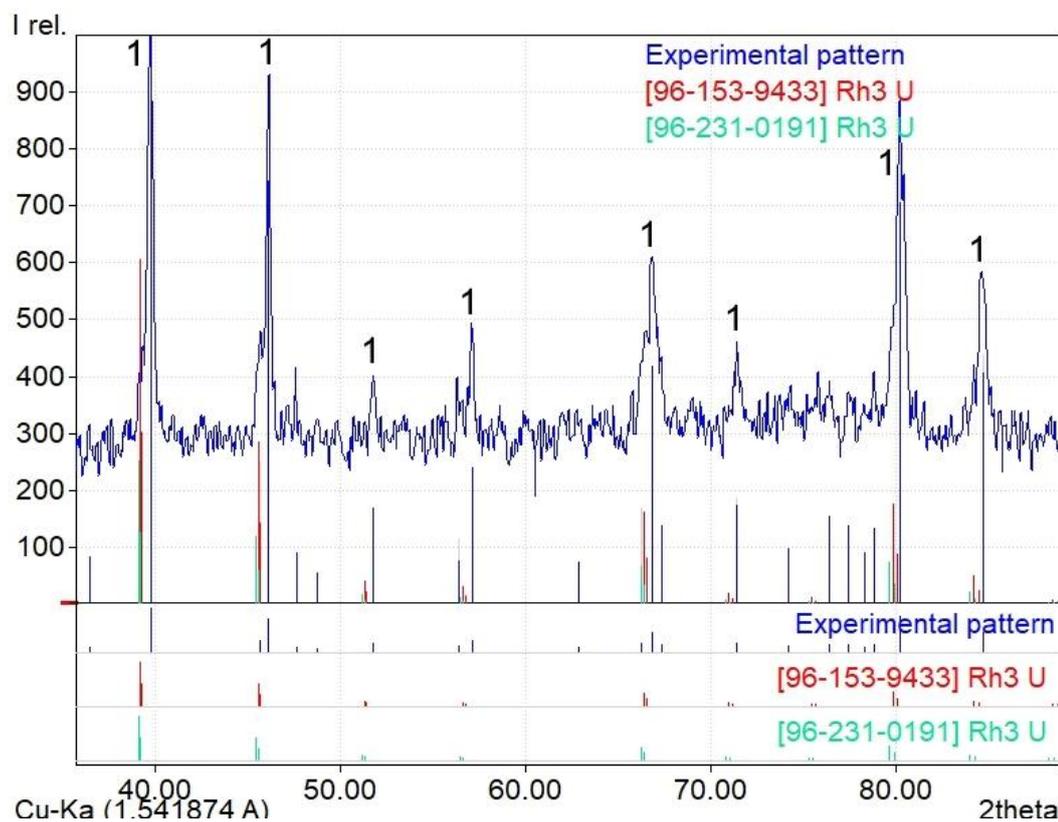


Рисунок 14 – Дифрактограммы образцов URh₃: 1 - пики целевого ИМС.

Условия регистрации: излучение CuK_α

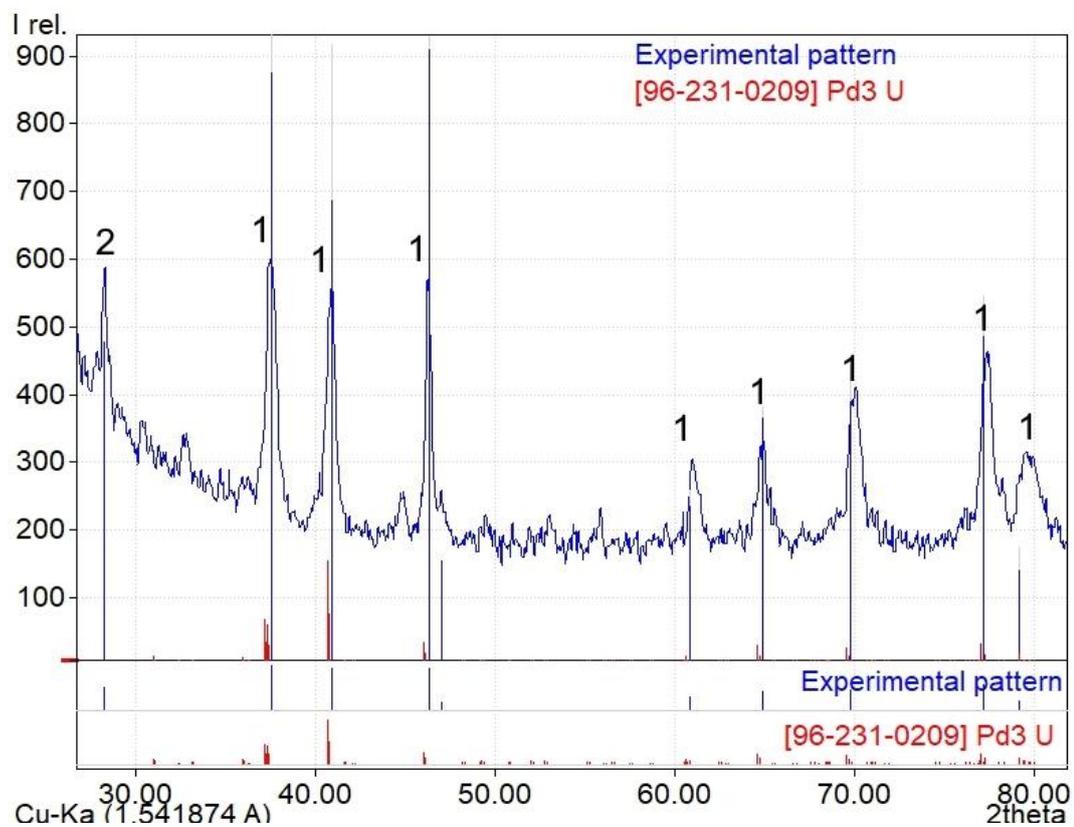


Рисунок 15 – Дифрактограмма образца UPd₃: 1 - пики целевого ИМС, 2 – пики примесной фазы. Условия регистрации: излучение CuK_α

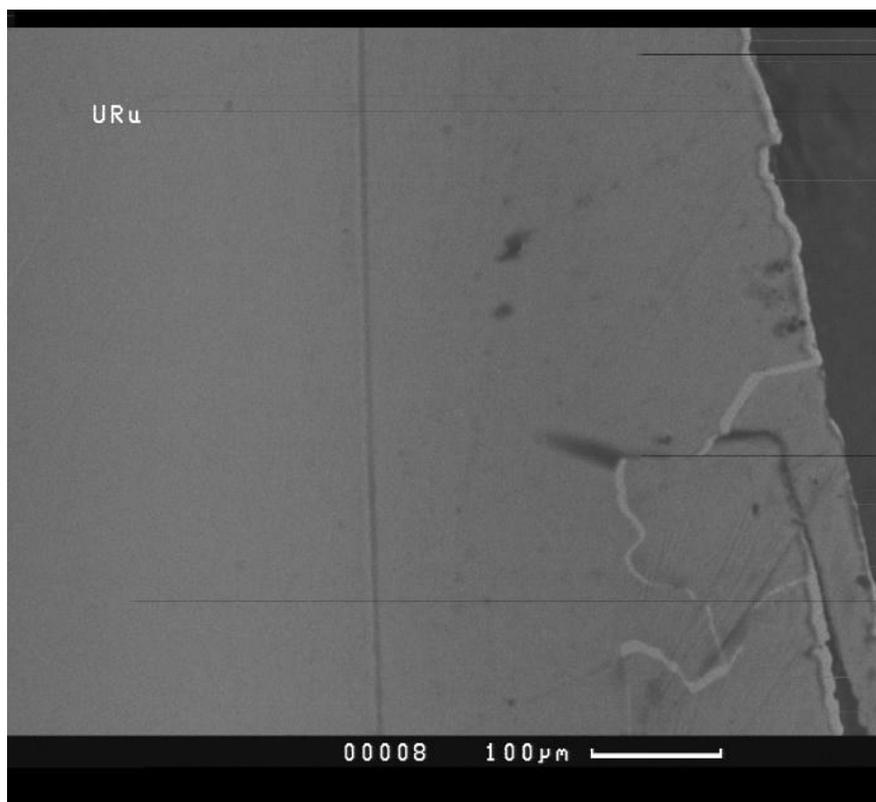


Рисунок 16 – Типичные изображения СЭМ шлифа URu_3 в режиме отраженных электронов

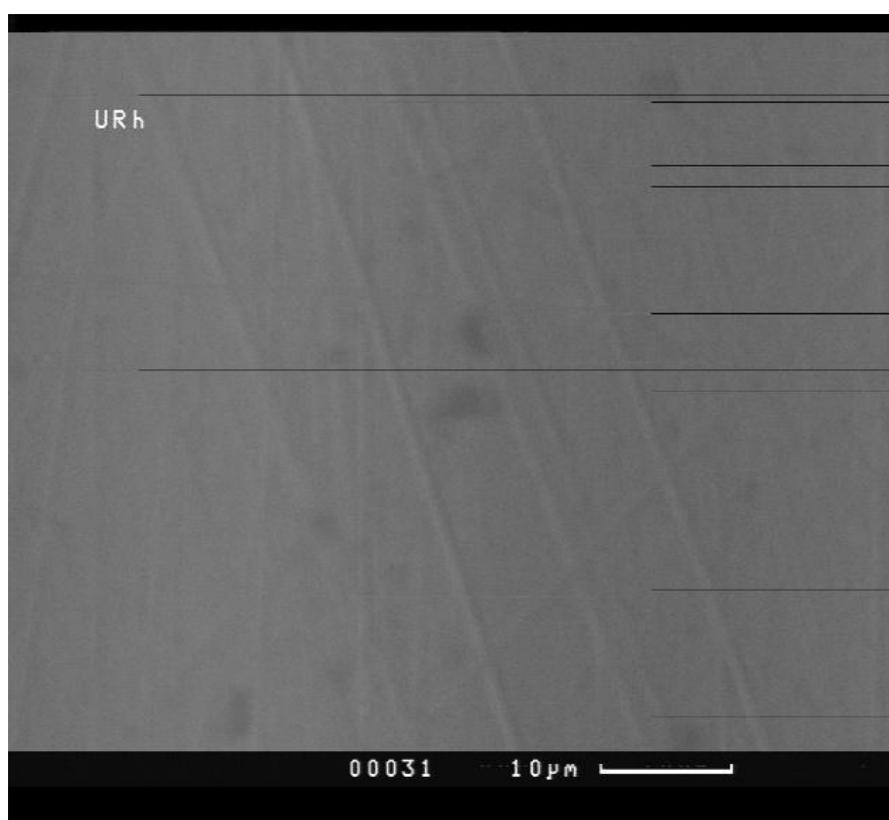


Рисунок 17 – Типичные изображения СЭМ шлифа URh_3 в режиме отраженных электронов

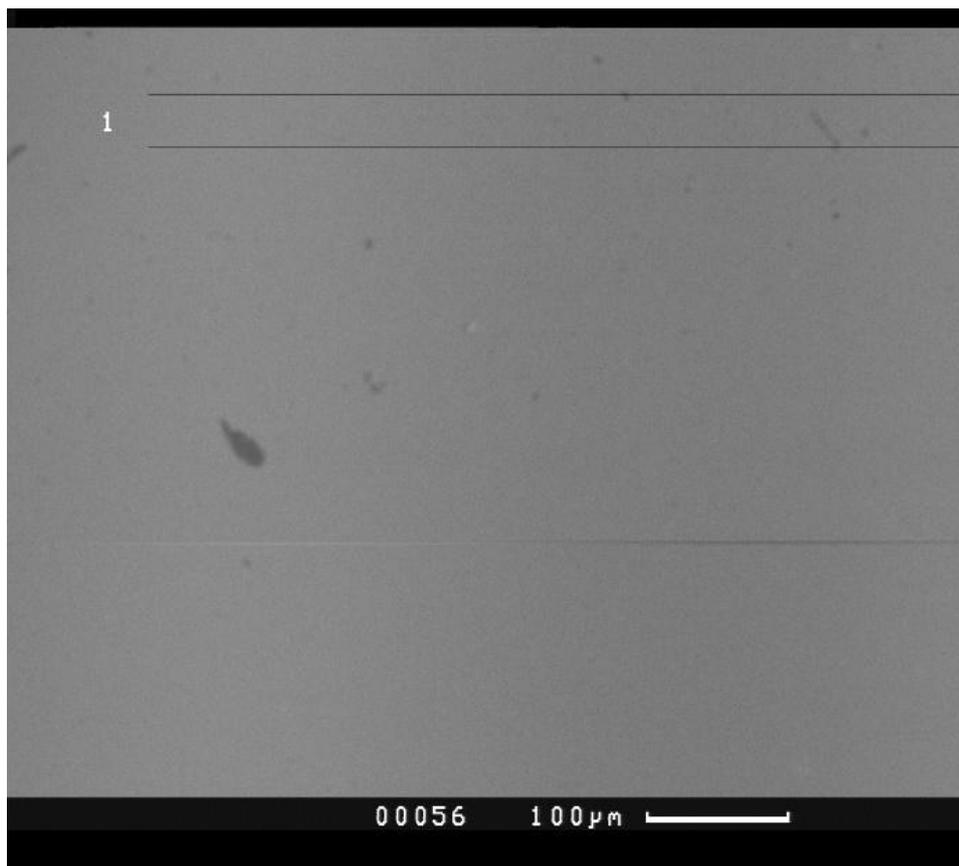


Рисунок 18 – Типичные изображения СЭМ шлифов а) URu_3 , б) URh_3 , в) UPd_3 в режиме отраженных электронов

Опыт изготовления интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами различными методами показал, что получение ИМС путем сплавления чистых металлов в электродуговой печи представляется наиболее простым и позволяющим получить наиболее качественные образцы способом синтеза. В числе неоспоримых преимуществ хотелось бы привести возможность предварительной переплавки исходных материалов с целью компактирования и рафинирования, что облегчает их дальнейшее сплавление и позволяет добиться лучшего качества за счет удаления примесей; а также возможность и, главное, простота многократной переплавки образца, что позволяет обеспечить высокую гомогенизацию состава получаемого сплава. Более того, переплавка на специальном поде позволяет придать ИМС желаемую форму, если в том есть необходимость.

В ходе нашего исследования получить монофазный образец PuPd_3 методом индукционной плавки не удалось. Связано это было либо с природой образующихся фаз, либо с кинетическим фактором. Вероятно, улучшения качества ИМС, получаемых данным методом, можно добиться путем увеличения количества переплавок (что является шагом хоть и осуществимым, но крайне трудоемким) и/или проведение последующего отжига образцов. Тем не менее, возможность вплавления в образец токоподвода представляется важным преимуществом индукционной плавки, особенно ввиду сложности механической обработки ИМС. Так, высокая хрупкость UPd_3 и особенно URh_3 , а также высокая твердость URu_3 сильно осложняют изготовление из них пригодных для измерений электродов. В настоящей работе при изучении электрохимических свойств последних использовались специальные адаптеры-держатели, в связи с чем осложнялось установление величины площади поверхности контакта ИМС с раствором, а также возникла необходимость проведения дополнительного исследования для определения лучшего материала держателя.

Глава 4. Электрохимические свойства PuPd_3 в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

При достижении в электрохимической ячейке минимальной рабочей температуры, равной $450\text{ }^\circ\text{C}$, было начато измерение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) электрода PuPd_3 .

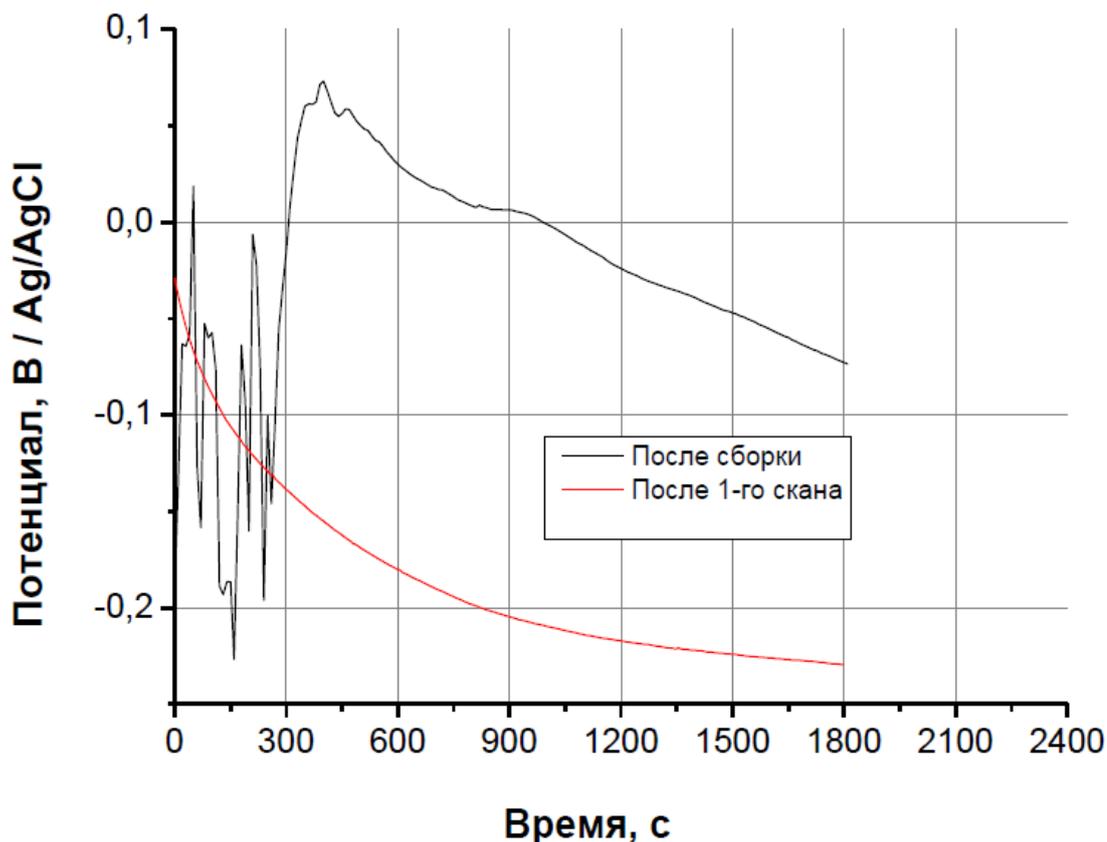


Рисунок 19 – Изменение ПРЦ электрода PuPd_3 в эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ до и после записи кривой ЦВ в интервале потенциалов от $-2,5\text{ В}$ до $+1,0\text{ В / Ag/AgCl}$

Представленные на рис. 19 данные показывают, что в момент подключения наблюдалась серьезная нестабильность в значениях ПРЦ. Это могло быть связано как с образованием пассивной пленки на поверхности электрода во время его длительного хранения на воздухе, так и с попаданием на нее механических примесей в процессе сборки ячейки. В первые 5 – 7 мин значение ПРЦ колебалось в пределах $-0,1 \pm 0,1\text{ В}$, после чего началось его плавное снижение от $+0,07$ до $-0,07\text{ В / Ag/AgCl}$ в течение 15 мин.

Наблюдавшееся уменьшение значения ПРЦ, по всей видимости, свидетельствовало об удалении с поверхности электрода пассивной пленки. Чтобы ускорить этот процесс, была проведена электрохимическая очистка электрода при помощи линейного сканирования его потенциала в интервале от -2,5 В до +0,6 В / Ag/AgCl. Проведение этой процедуры привело к тому, что колебания ПРЦ прекратились, вместо этого в течение 30 мин наблюдалось экспоненциальное падение его значения до величины примерно -0,23 В / Ag/AgCl.

На рис. 20-22 представлены кривые ЦВ, зарегистрированные на электроде PuPd_3 при различных температурах и скоростях развертки потенциала. Из приведенных данных видно, что характер происходящих на поверхности электрода процессов в значительной мере зависит от температуры. При 450°C и скорости развертки менее 100 мВ/с наблюдается три слабо выраженных пика при потенциалах около $E_{p0} = -1,74$ В, $E_{p1} = -1,2$ В и $E_{p2} = -0,027$ В / Ag/AgCl. Значение E_{p2} плавно возрастает с увеличением скорости развертки. Важно отметить, что при $T = 450^\circ\text{C}$ пик p_0 наблюдается только при скоростях развертки, не превышающих 400 мВ/с. С увеличением скорости развертки от 10 до 1000 мВ/с значение E_{p1} смещается в положительную область. Соответствующее значение силы тока I_{p1} увеличивается, в то время как выраженность самого пика уменьшается. Значение потенциала пика анодного тока E_{p2} при 450°C и скорости развертки менее 100 мВ/с составляет примерно -0,2 В / Ag/AgCl. При увеличении скорости развертки E_{p2} смещается в область положительных значений, пик становится более интенсивным.

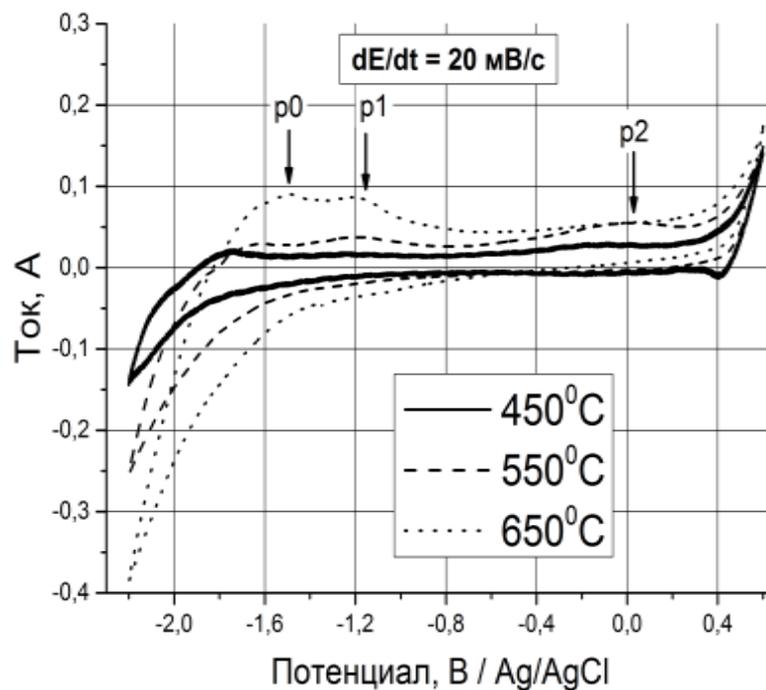


Рисунок 20 – Кривые ЦВ, зарегистрированные на электроде RuPd₃ в эвтектике 3LiCl–2KCl при различных температурах электролита. Условия регистрации: dE/dt = 20 мВ/с, S_{эл.} = 2,55 см², T = 450 – 650 °С

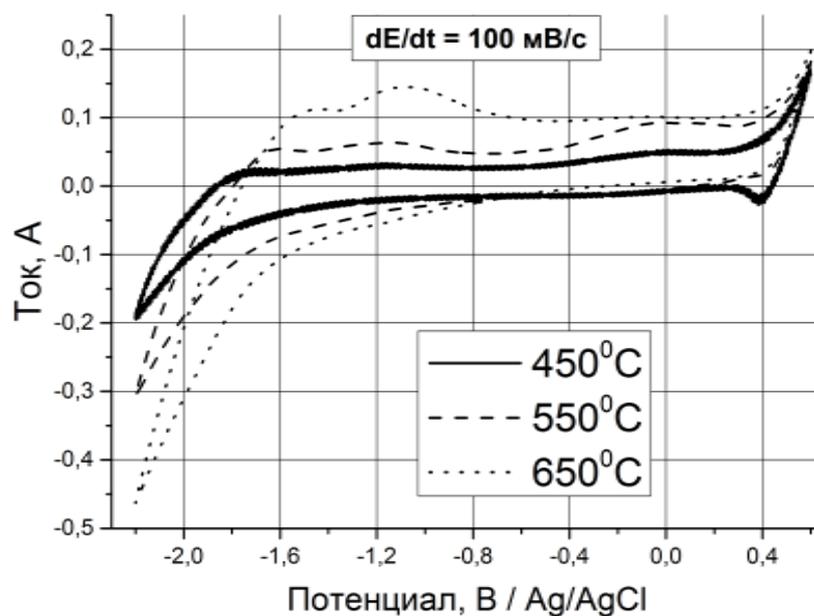


Рисунок 21 – Кривые ЦВ, зарегистрированные на электроде RuPd₃ в эвтектике 3LiCl–2KCl при различных температурах электролита. Условия регистрации: dE/dt = 100 мВ/с, S_{эл.} = 2,55 см², T = 450 – 650 °С

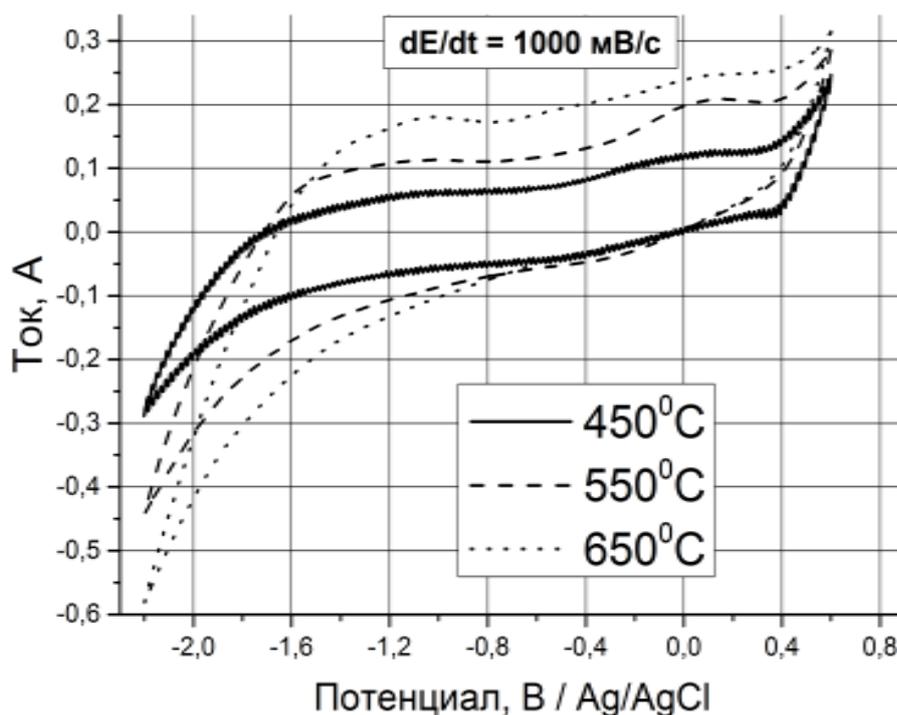


Рисунок 22 – Кривые ЦВ, зарегистрированные на электроде PuPd_3 в эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при различных температурах электролита. Условия регистрации: $dE/dt = 1000 \text{ мВ/с}$, $S_{\text{эл.}} = 2,55 \text{ см}^2$, $T = 450 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$

Во всей исследованной области скоростей развертки и температур электролита на катодной ветви кривой ЦВ не удалось обнаружить изменений, которые можно было бы соотнести с катодными процессами, соответствующими наблюдавшимся процессам анодного окисления. Кроме того, прослеживается отчетливая зависимость значений потенциалов, соответствующих пикам анодного окисления, от скорости развертки потенциала. Это свидетельствует о необратимом характере анодных процессов [95], наблюдавшихся в ходе электрохимических экспериментов.

Таблица 6 – Сравнение значений E_{p0} , E_{p1} и E_{p2} с условными стандартными потенциалами пар Pu(III)/Pu , Pd(II)/Pd

Редокс-пара	Pu(III)/Pu	Pd(II)/Pd	E_{p0}	E_{p1}	E_{p2}
Е, В Ag/AgCl	-1,74	+0,636	-1,74	-1,24	-0,087

Сравнение величин E_{p0} , E_{p1} и E_{p2} с известными условными стандартными потенциалами пар $Pu(III)/Pu$ и $Pd(II)/Pd$ (табл. 6) [96] показывает, что полученные значения находятся внутри интервала окислительных потенциалов, составляющих ИМС компонентов. Наличие нескольких пиков анодного тока на кривых ЦВ (рис. 20), по всей видимости, является следствием одновременного присутствия на поверхности электрода нескольких фаз $Pu-Pd$ (рис. 12 и табл. 5). Сравнение температур разложения наблюдавшихся на фазовой диаграмме (рис. 8) нестехиометрических соединений $Pu-Pd$ – 1060 и 1240 °С – позволяет сделать вывод, что фазы с повышенным содержанием Pd обладают большей термодинамической устойчивостью, нежели фаз, обогащенных по плутонию. Последний вывод хорошо согласуется с данными СЭМ (рис. 12), показывающими наличие на поверхности трех интерметаллических фаз, и данными ЦВ (рис. 20-22), демонстрирующими разницу в их устойчивости по отношению к анодному окислению.

Увеличение температуры электролита с 450 до 650 °С приводит к росту значений анодного тока I_{p0} , I_{p1} и I_{p2} , а соответствующие им значения потенциалов в этих условиях незначительно смещаются в положительную область (рис. 20). Соотношение же I_{p0}/I_{p1} при этом уменьшается за счет роста токов I_{p0} , соответствующих анодному процессу, происходящему в области потенциала E_{p0} . Увеличение интенсивности пиков I_{p0} и I_{p1} при одновременном уменьшении интенсивности I_{p2} особенно заметно при температуре 650 °С. Увеличение скорости развертки потенциала выше 100 мВ/с приводит к полному исчезновению пика $p0$ (рис. 22). Данные закономерности могут быть объяснены изменениями структуры электрода $PuPd_3$, происходившими при увеличении температуры. Так, нагревание приводит к увеличению концентрации на поверхности электрода богатой по плутонию фазы, и, как следствие, ее быстрому анодному растворению.

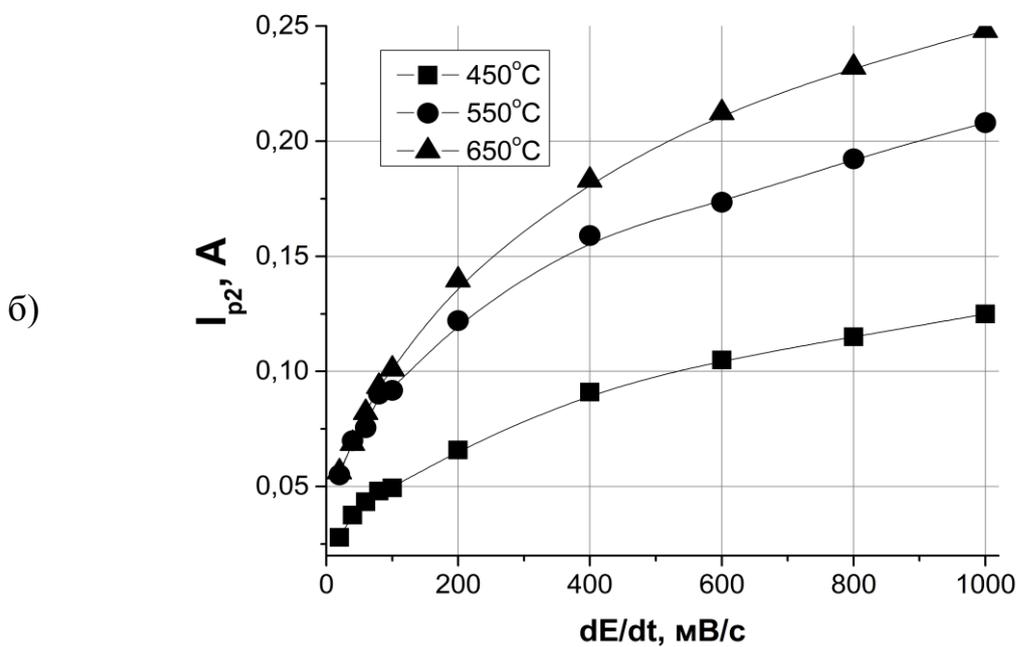
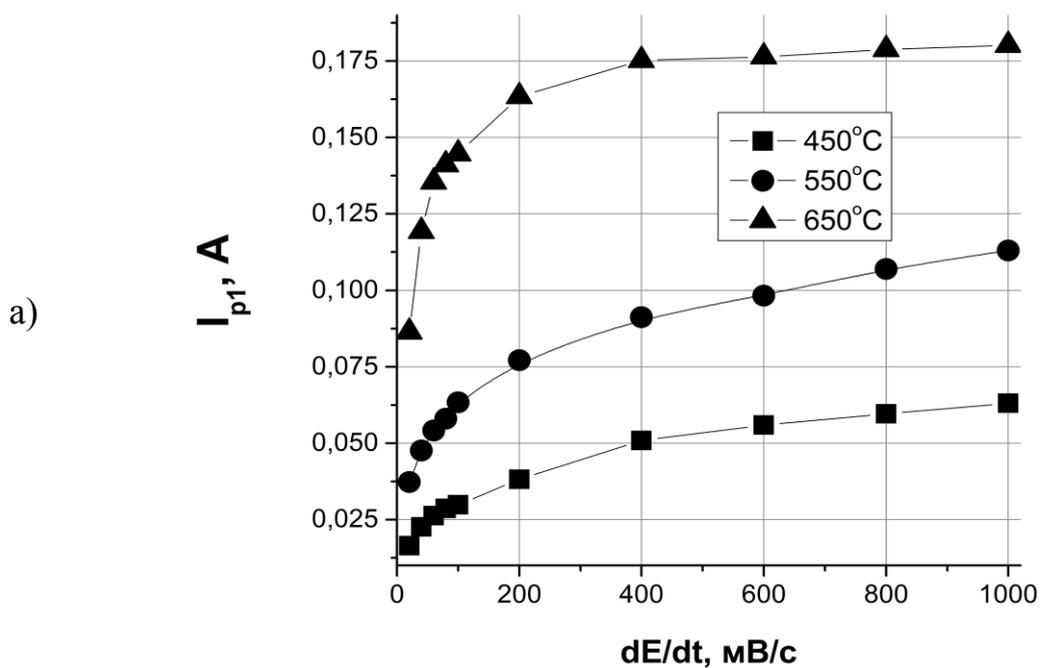


Рисунок 23 – Зависимость величин пиков анодного окисления PuPd₃ от скорости развертки потенциала: а) I_{p1}, б) I_{p2} Условия регистрации:

$$S_{\text{эл}} = 2,55 \text{ см}^2, dE/dt = 20 - 1000 \text{ мВ/с}, T = 450 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$$

Сравнение зависимостей значений I_{p1} и I_{p2} от скорости развертки потенциала (рис. 23) и анализ методом наименьших квадратов зависимости $I_p - (dE/dt)^{1/2}$ (табл. 7) показывают, что кинетика электрохимической реакции, соответствующей I_{p2} , имеет диффузионные ограничения. Скорость реакции, связанной с I_{p1} , возрастает с увеличением скорости развертки от 20 до 200 мВ/с. При больших значениях скорости развертки подобная зависимость не наблюдается. Это доказывает, что скорость растворения Pu-Pd фазы, способной к анодному окислению в данной области потенциалов, по-видимому, определяется стадией ее непосредственного окисления. Таким образом, исследование электрохимических свойств $PuPd_3$ с использованием метода ЦВ при различных значениях температуры электролита показало, что увеличение температуры приводит к ускорению процессов окисления частиц с большим содержанием плутония по сравнению с фазами, обогащенными по палладию.

Таблица 7 – Результаты линейного регрессионного анализа зависимости $I_p - \sqrt{dE/dt}$ для пиков анодного окисления $PuPd_3$ ($p < 0,05$)

Т, °С	Анодный пик	Наклон, $A c^{0,5}/B^{0,5} \cdot 10^{-3}$	r^2
450	I_{p1}	$1,70 \pm 0,09$	0,977
	I_{p2}	$3,58 \pm 0,08$	0,995
550	I_{p1}	$2,6 \pm 0,1$	0,97
	I_{p2}	$5,6 \pm 0,1$	0,99
650	I_{p1}	$2,7 \pm 0,4$	0,72
	I_{p2}	$7,3 \pm 0,2$	0,991

Последние наблюдения подтвердились данными гальваностатических электролизов (ГСЭ), проводившихся при 450 °С и плотностях тока 15,7 и 35,3 mA/cm^2 . Эти значения соответствуют плотностям анодного тока I_{p1} и I_{p2} , наблюдавшимся на кривых ЦВ, зарегистрированных при скорости развертки 20 мВ/с (рис. 20). Кривые зависимости потенциала электрода $PuPd_3$ от времени представлены на рис. 24. На кривой, полученной при $i = 15,7 mA/cm^2$, в течение первых 10-15 мин электролиза наблюдалось небольшое смещение потенциала электрода в область отрицательных

значений. Далее значение потенциала принимало практически постоянное значение $E = -0,160 \pm 0,005 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$. Сравнение с данными, представленными на рис. 20, позволяет сделать вывод о близости наблюдаемого потенциала ГСЭ к потенциалу электрохимического окисления E_{p2} , соответствующему окислению Pu-Pd фазы с бóльшим содержанием Pd. Увеличение плотности тока до $35,3 \text{ mA/cm}^2$ приводило к смещению стационарного потенциала ГСЭ до $E = +0,607 \pm 0,005 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$. При данном потенциале электрод PuPd_3 находится в состоянии перепассивации (рис. 20), соответствующем стехиометрическому растворению обоих компонентов ИМС. Увеличение потенциала до $+0,69 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$ с последующим возвратом к стационарному значению можно объяснить следующим способом. В начальный период ГСЭ поверхность электрода обедняется плутонием за счет быстрого окисления богатых Pu фаз, что приводит к увеличению потенциала, затем, благодаря диффузии из объема сплава, содержание Pu на поверхности электрода восстанавливается до стационарного с соответствующим уменьшением потенциала.

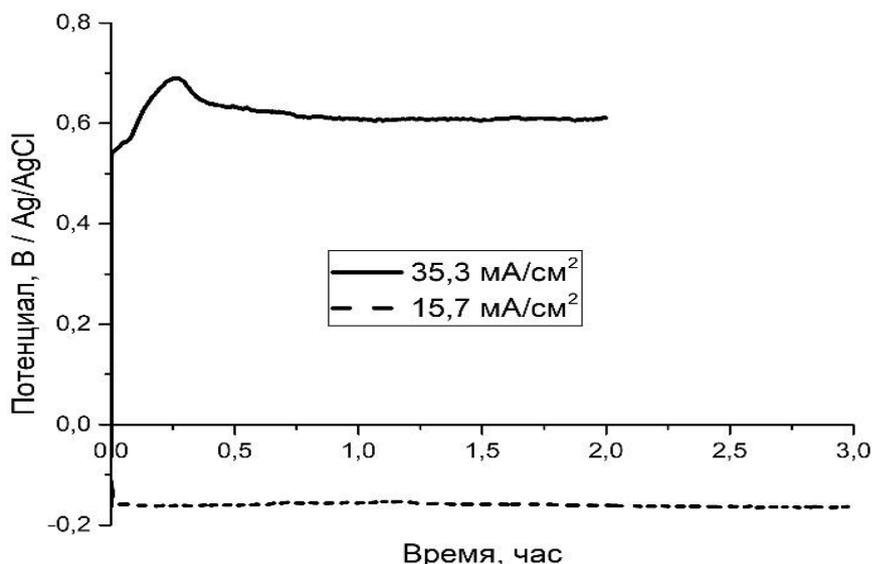


Рисунок 24 – Кривые хронопотенциометрии, зарегистрированные на электроде PuPd_3 в ходе ГСЭ при плотностях тока 15,7 и $35,3 \text{ mA/cm}^2$. Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55 \text{ cm}^2$, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 8 – Материальный баланс ГСЭ на электроде PuPd_3 , проводившегося в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ при различных плотностях тока. Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55 \text{ см}^2$, $T = 450^\circ\text{C}$

Плотность тока, mA/cm^2	Время, час	$m(\text{Pu})$ в электролите, мг	$m(\text{Pd})$ в электролите, мг	$\Delta m_{\text{эл.}}$, мг	Выход по току процесса окисления Pu , %	Выход по току процесса окисления Pd , %
15,7	3	104 ± 6	$6,2 \pm 0,7$	110 ± 2	88 ± 4	$4,1 \pm 0,5$
35,3	2	162 ± 8	175 ± 9	337 ± 2	91 ± 6	77 ± 6

После завершения электролиза при данной плотности тока электрод извлекали из электрохимической ячейки, промывали дистиллированной водой и спиртом, затем взвешивали. Одновременно проводили химический анализ электролита на содержание Pu и Pd для определения материального баланса электрохимического растворения ИМС. Результаты проведенного химического анализа приведены в табл. 8. Представленные данные показывают, что в ходе ГСЭ при плотности тока $15,7 \text{ mA/cm}^2$ преимущественно происходит накопление плутония в электролите. Очевидно, что первичными продуктами электрохимического окисления PuPd_3 являются Pu^{3+} и Pd^{2+} . Однако величина потенциала хоть и достаточна для электрохимического окисления ИМС, все же слишком мала для поддержания Pd^{2+} в окисленном состоянии (табл. 6) Поэтому ионы Pd^{2+} восстанавливаются на поверхности электрода с образованием пленки металлического Pd . Данные табл. 8 показывают, что только 5 % окислившегося Pd оставалось в электролите после завершения электролиза. При плотности тока до $35,5 \text{ mA/cm}^2$ выход Pd^{2+} увеличивается вследствие смещения потенциала в область перепассивации. Соответственно увеличивается и выход по току процесса анодного окисления обоих компонентов интерметаллического электрода. Исходя из расчетов материального баланса, выход по току процесса окисления Pu превышает 90% (табл. 8).

Выводы о механизме электрохимического окисления PuPd_3 , сделанные исходя из данных материального баланса ГСЭ в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$, удалось подтвердить данными РФА, СЭМ и РСМА поверхности электрода PuPd_3 , полученными после проведения электролиза при плотности тока $15,7 \text{ mA/cm}^2$ в табл. 8. Дифрактограмма порошка, собранного с поверхности электрода с помощью алмазного надфиля, представлена на рис. 25.

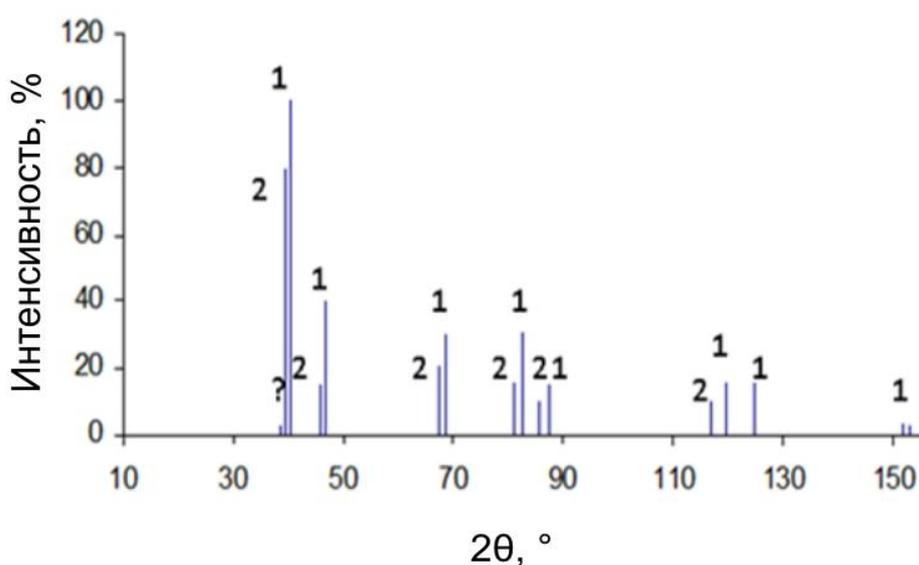


Рисунок 25 – Штрих-дифрактограмма порошка, снятого надфилем с поверхности электрода PuPd_3 после ГСЭ при $15,7 \text{ mA/cm}^2$: 1 – фаза металлического Pd, 2 – фаза $\text{Pu}_{0,08}\text{Pd}_{3,92}$. Условия регистрации: излучение CuK_α , без монохроматора

Анализ данных РФА показал присутствие на дифрактограмме полного набора отражений, характерных для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки металлического Pd (табл. 4) с параметром ячейки $a = 3,890 \text{ \AA}$ (фаза 1). Кроме того, наблюдался другой аналогичный, но более слабый набор рефлексов кубической гранецентрированной фазы (фаза 2), немного смещенный относительно линий металлического Pd в сторону меньших углов дифракции. Оба набора линий являются как бы сателлитами друг друга

(рис. 25). Параметр решетки фазы 2 $a=3,942(1)$ Å, т.е. больше, чем у металлического Pd. Учитывая, что изначально образец представлял собой упорядоченный интерметаллид PuPd_3 с примитивной кубической решеткой и параметром решетки $a=4,098$ Å, можно предположить следующее: в процессе анодного окисления упорядоченный интерметаллид PuPd_3 испытывает превращение с потерей плутония и образованием упорядоченной металлической фазы Pd (фаза 1) и неупорядоченной ГЦК фазы типа твердого раствора $\text{Pu}_{1-x}\text{Pd}_{3+x}$, в которой атомы плутония и палладия статистически распределены по позициям ГЦК ячейки. Из трех обсуждаемых фаз PuPd_3 имеет наибольшее значение параметра решетки ($a=4.098$ Å), а Pd – наименьшее ($a=3,890$ Å). Фаза 2 имеет параметр $a=3,942(1)$ Å, т. е. промежуточный между ними. Если допустить справедливость закона Vegarda [97] для этого случая, то значение x в формуле $\text{Pu}_{1-x}\text{Pd}_{3+x}$ будет равно $\sim 0,92$, т.е. ее состав близок к $\text{Pu}_{0,08}\text{Pd}_{3,92}$.

Для измерений методами СЭМ и РСМА образец был помещен в металлическую обойму и залит сплавом Вуда. Поверхность образца обрабатывали алмазным надфилем до формирования шлифа поверхности электрода диаметром около 3 мм. Следует отметить, что, поскольку специальной металлографической обработки поверхности не проводили, приведенные данные количественного рентгеноспектрального микроанализа имеют в основном полуколичественный характер. Микрофотография центральной части шлифа представлена на рис. 26. Сравнение данного снимка с фотографией поверхности исходного PuPd_3 показало, что в ходе ГСЭ с поверхности электрода полностью исчезают регулярные светлые участки, соответствующие фазе с повышенным содержанием Pu (табл. 5). Наблюдаемые на поверхности неровности свидетельствуют о том, что электрохимическая реакция проходит по межкристаллитным границам, подтверждая тем самым вывод о метастабильном характере изготовленного образца PuPd_3 .

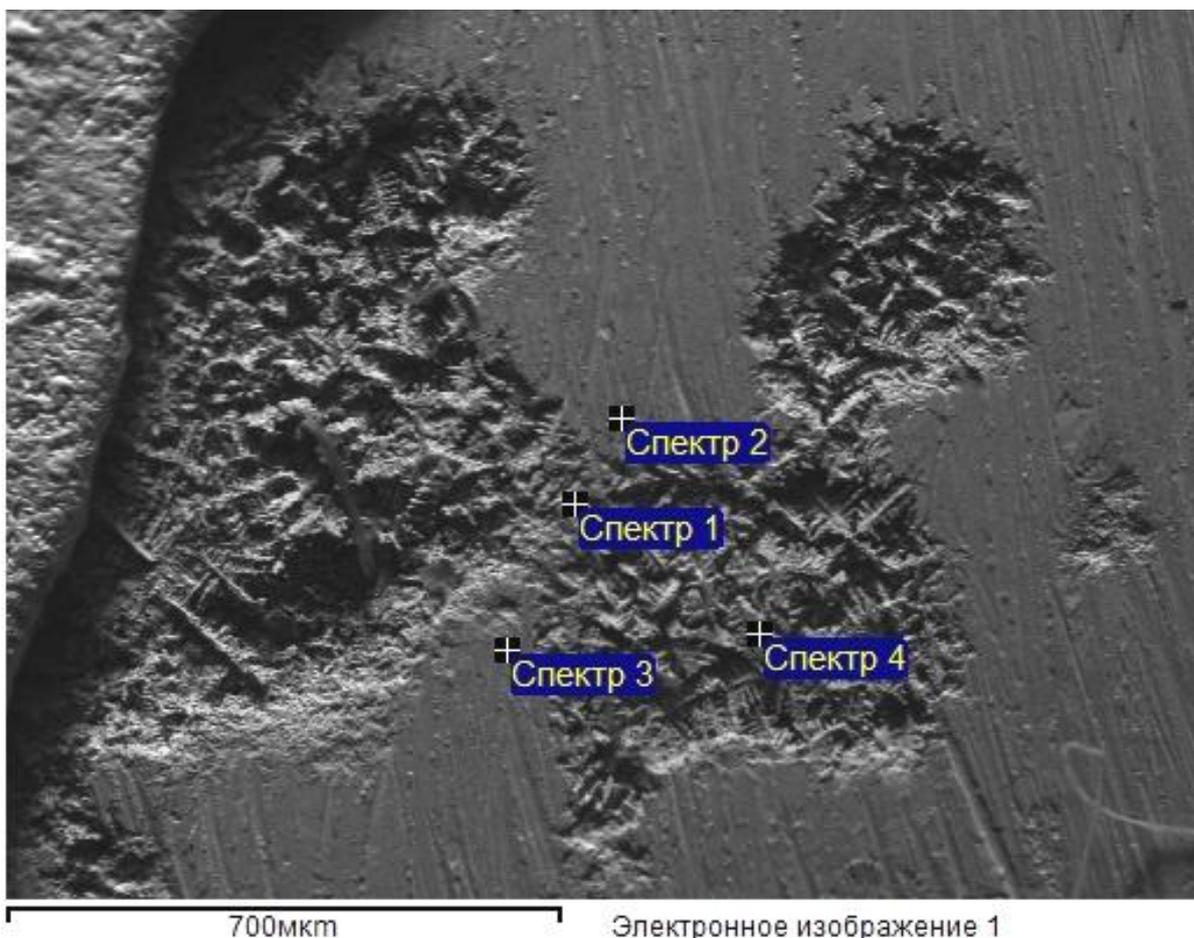


Рисунок 26 – Изображение СЭМ в режиме ОРЭ шлифа поверхности PuPd_3 после ГСЭ при плотности тока $35,3 \text{ mA/cm}^2$. Спектр 1-4 – точки на поверхности, исследованные методом РСМА

Таблица 9 – Результаты анализа состава поверхности электрода PuPd_3 после ГСЭ в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ при $35,3 \text{ mA/cm}^2$. Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55 \text{ cm}^2$, $T = 450^\circ\text{C}$

Точка	Элемент, ат. %			
	Ga	Pd	Cd	Pu
Спектр 1	1,14	89,3	1,65	8,65
Спектр 2	1,03	88,3	0,76	10,63
Спектр 3	0,35	27,8	72,06	-
Спектр 4	0,94	86,2	0,12	13,42
Среднее*	$1,0 \pm 0,1$	88 ± 1	$0,8 \pm 0,7$	11 ± 2

* без учета данных, полученных в точке Спектр 3

В табл. 9 представлены относительные концентрации плутония и палладия, полученные благодаря РСМА поверхности электрода PuPd_3 . Полученные данные показывают, что с учетом экспериментальной погрешности распределение Pu по поверхности электрода является равномерным и коррелирует с мольным соотношением Pd/Pu в твердом растворе плутония в металлическом палладии, рассчитанным исходя из результатов РФА, с учетом того, что обогащение по палладию происходит в тонком (< 1 мкм) слое на поверхности электрода. Обнаруженные следы Cd, по всей видимости, являются следствием использования сплава Вуда для фиксации образца в обойме.

Изучение электрохимических свойств PuPd_3 в $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ выявило ряд закономерностей, требующих детального изучения в ходе создания промышленной технологии переработки нитридного ОЯТ в хлоридных расплавах, в частности, в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$. Результаты ЦВ и ГСЭ показали, что полное растворение сплава Pu-Pd происходит при потенциалах, превышающих значение условного стандартного потенциала $E_{\text{Pd(II)/Pd}}^* = +0,64 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$ (табл. 6). Согласно данным материального баланса ГСЭ, при $E < +0,6 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$ плутоний окисляется до Pu(III). Палладий в таких условиях, очевидно, тоже окисляется, однако величина электродного потенциала недостаточна для поддержания палладия в окисленном состоянии. Это приводит к восстановлению образующихся ионов Pd(II) на поверхности электрода.

В соответствии с доступными литературными данными UN в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ способен электрохимически растворяться при потенциалах, превышающих $-0,2 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$ [98]. Это означает, что в ходе операции электрорафинирования нитридного ОЯТ можно добиться эффективного растворения UN–PuN при анодном потенциале около $-0,1 - -0,2 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$. Полученные данные об электрохимических свойствах PuPd_3 в $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ свидетельствуют о том, что в данной области

потенциалов будет происходить выщелачивание плутония из палладий содержащих сплавов. Однако по мере обогащения этих сплавов благородным металлом увеличивается их устойчивость к окислению, вследствие чего часть плутония может перейти в анодный шлам. Увеличение температуры электролита способствует уменьшению устойчивости ИМС к электрохимическому окислению.

Для определения влияния присутствия $PuPd_3$ на процессы, протекающие в ходе разрабатываемого в настоящее время РН-процесса, ключевым моментом является понимание его поведения на этапе волоксидации. Исходя из общих соображений, можно предположить, что соединение не обладает достаточной термодинамической устойчивостью и будет окисляться с образованием PuO_2 и металлического Pd либо PdO. Однако присутствие ИМС на более поздних этапах переработки может способствовать переходу части делящегося материала в отходы пирохимического передела.

Глава 5. Поведение интерметаллических соединений урана с благородными металлами в азотнокислых растворах

5.1. Подбор материала держателя

На первом этапе исследования свойств ИМС урана с БМ были зарегистрированы и проанализированы кривые линейной вольтамперометрии с использованием пустого платинового держателя в качестве рабочего электрода. Результаты измерений представлены на рис. 27. Данные, приведенные на рис. 27а, показывают, что в интервале концентраций кислоты от 0,5 до 2,0 моль/дм³ HNO₃ в области потенциалов от +100 до +900 мВ / Ag/AgCl ток принимает практически стационарное значение, слегка смещаясь в анодную область. В интервале +1000 – +1100 мВ на кривых наблюдается пик анодного окисления. В 4 моль/дм³ HNO₃ при потенциале +680 мВ на кривой ЛВ появляется пик катодного восстановления. Пик анодного окисления в данном растворе становится более выраженным, его положение смещается примерно на 200 мВ в сторону отрицательных значений. Тем не менее, во всех перечисленных случаях в исследованном интервале потенциалов значение силы тока не превышает значения 1 мА, что говорит о том, что процессы на поверхности держателя протекают с пренебрежимо низкими скоростями. В таких случаях принято считать, что поверхность электрода находится в пассивном состоянии. Увеличение концентрации HNO₃ в электролите до 6 моль/дм³ (рис. 27б) приводит к смещению пика катодного тока почти на 200 мВ в область отрицательных значений, его величина резко возрастает до 21 мА. В растворе 8 моль/дм³ HNO₃ положение катодного пика еще больше смещается в отрицательную область, его величина возрастает примерно до 230 мА. Величины анодных пиков также возрастают с увеличением концентрации кислоты, однако в значительно меньшей степени.

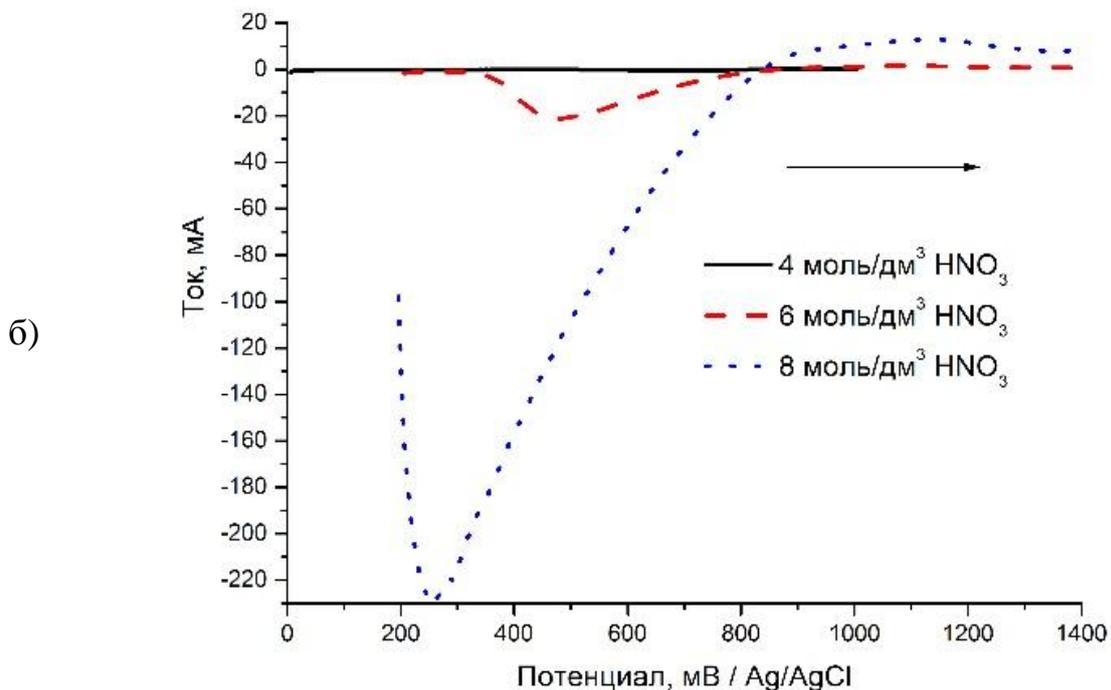
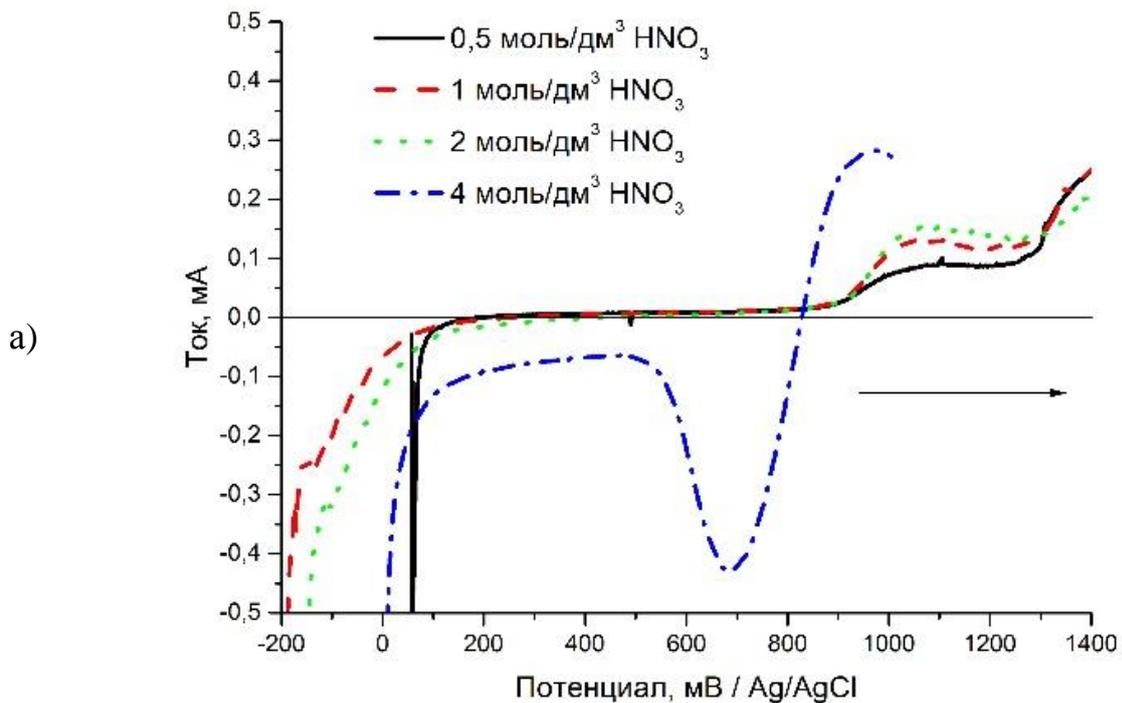


Рисунок 27 – Кривые ЛВ на Pt держателе рабочего электрода в 0,5 – 4 моль/дм³ HNO₃ (а) и 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ (б). Условия регистрации: площадь контакта – 0,56 см², объем раствора – 10 см³, dE/dt = 5 мВ/с, T = 22±2°C, → направление развертки потенциала

Характер пика катодного тока, а также зависимость его характеристик от концентрации азотной кислоты в электролите связана со сложным характером электрохимического восстановления ионов NO_3^- на платиновом электроде [99,100,101]. В разбавленных растворах HNO_3 ионы NO_3^- способны к электрохимическому восстановлению на электроде с образованием азотистой кислоты (1). Эта электродная реакция затруднена и протекает со значительным перенапряжением, что связано с одновременным переносом



двух электронов и перестройкой координационной сферы атома азота [99]. Азотистая кислота является амфотерным соединением. В нейтральных и щелочных растворах она может диссоциировать с образованием ионов NO_2^- (2). В присутствии кислоты происходит реакция Абеля с образованием катиона NO^+ (3). Этот катион может восстанавливаться на электроде по



обратимой электродной реакции (4) с образованием молекулы NO , сопровождающейся переносом одного электрона. Перенапряжение реакции (4) мало по сравнению с перенапряжением реакции (1), что обеспечивает высокую скорость ее протекания. Образовавшийся оксид азота способен вступать в реакцию взаимодействия с ионами NO_3^- , которая приводит к регенерации HNO_2 в растворе. Уравнение (5) показывает: равновесие последней реакции сдвигается в сторону образования HNO_2 с увеличением концентрации кислоты. Таким образом, появление пика катодного тока на кривых ЛВ (рис. 27) обусловлено электрохимическим восстановлением ионов NO_3^- , протекающим по автокаталитическому механизму, за счет регенерации HNO_2 в диффузионном слое электрода. Увеличение плотности катодного тока с ростом концентрации HNO_3 , в свою очередь, связано с увеличением стационарной концентрации NO . Вольтамперные

характеристики платинового электрода в процессе восстановления ионов NO_3^- приведены в табл. 10.

Таблица 10 – Коррозионные характеристики Pt электрода в растворах HNO_3 в 0,5 – 8,0 моль/л HNO_3 . Условия измерений: площадь контакта – 0,56 cm^2 , объем раствора – 10 cm^3 , $dE/dt = 5$ мВ/с, $T = 22 \pm 2$ °C

$[\text{HNO}_3]$, моль/ dm^3	$E(i=0)$, мВ / Ag/AgCl	i_0 , мкА/ cm^2	b_a , мВ/декада
0,5	+185	$2,52 \pm 0,06$	160
1	+320	$1,7 \pm 0,1$	194
2	+542	$2,51 \pm 0,09$	192
4	+709	$10,8 \pm 0,2$	192
6	+725	130 ± 10	170
8	+837	3000 ± 200	170

Наблюдаемое по мере возрастания $[\text{HNO}_3]$ смещение значения потенциала нулевого тока $E(i=0)$ более чем на 0,65 В в положительную область, как и увеличение плотности тока обмена i_0 , по-видимому, обусловлены увеличением стационарной концентрации HNO_3 в электролите и, как следствие, уменьшением перенапряжения автокаталитической реакции восстановления ионов NO_3^- . Угол наклона анодной ветви «тафелевой» кривой $b_a = 59/\alpha n$ мВ/дек. практически не зависит от содержания HNO_3 в электролите, принимая значение в интервале 170 – 190 мВ/дек. Это свидетельствует о том, что в описанных условиях регистрации кривых ЛВ наблюдаемая электродная реакция необратима. По нашему мнению, это связано с тем, что рабочий электрод имел сложную геометрию, что затрудняло создание стационарных условий массопереноса, необходимых для достижения электрохимической обратимости системы [100,101].

Измерения показали, что в растворах 0,5 – 4 моль/ dm^3 HNO_3 значения плотности тока, регистрируемые на образцах ИМС, значительно превосходят соответствующие значения, полученные на пустом Pt держателе, в связи с чем возникает возможность не учитывать влияние фоновых процессов на результирующий сигнал. Однако при увеличении концентрации HNO_3 до 6 и особенно до 8 моль/ dm^3 происходит значительное увеличение скорости

протекающих на поверхности Pt электродных процессов. Их вклад в регистрируемый сигнал сопоставим, а иногда и превосходит вклад целевых реакций. Использование метода графического вычитания хоть и дает убедительные результаты, все же является не совсем корректным с методической точки зрения. В результате было принято решение об изготовлении держателя из другого материала, а именно, из тантала.

На рис. 28 представлены кривые ЛВ, зарегистрированные на пустом Та держателе. Как и ожидалось, на Та электроде отсутствуют пики, характерные для процессов восстановления азотной и окисления азотистой кислот. В области потенциалов +1600 – +1800 мВ / Ag/AgCl в растворе 0,5 моль/дм³ HNO₃ на электроде наблюдается отчетливый пик анодного окисления, его величина составляет примерно 0,8 мА. При увеличении концентрации кислоты в электролите до 1 моль/дм³ положение пика смещается на 400 мВ в область отрицательных значений, его величина значительно уменьшается, принимая значение 0,09 мА. При больших концентрациях HNO₃ пик анодного окисления не наблюдается вовсе. Несмотря на обнаружение данных пиков, величина самого большого из них не превышает 1 мА, что, как указывалось выше, позволяет говорить о том, что во всем интервале концентраций азотной кислоты в исследованных областях потенциалов поверхность электрода находилась в пассивном состоянии. Более того, при регистрации кривых ЛВ многие точки лежали в области значений ниже предела чувствительности прибора. Данный факт не позволил провести анализ данных и получить электрохимические характеристики электрода, однако наглядно показал, что в довольно широкой области потенциалов и интервале концентраций HNO₃ Та практически не взаимодействует с электролитом, являясь тем самым идеальным материалом для осуществления токоподвода к исследуемым образцам.

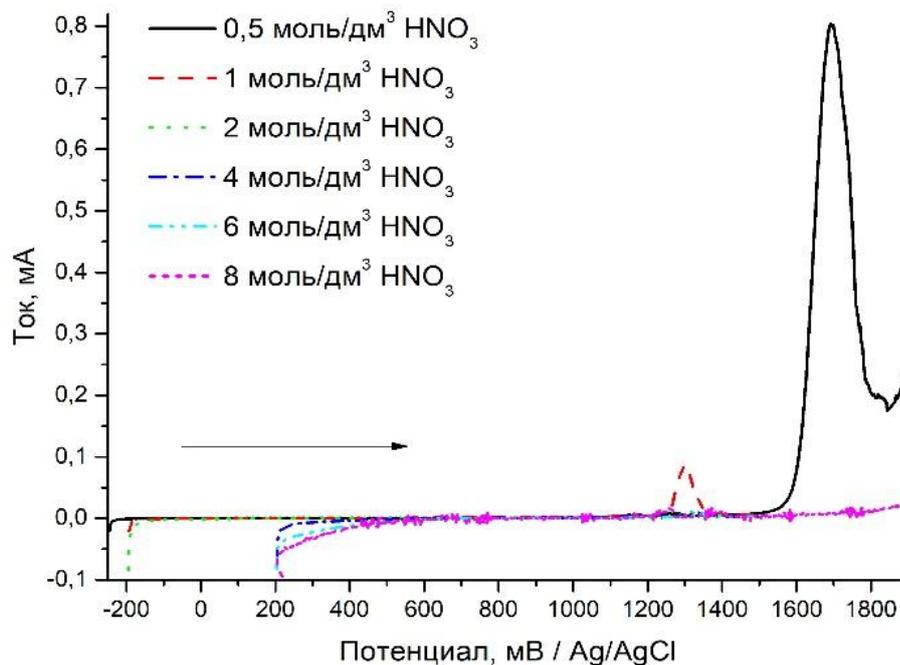


Рисунок 28 – Кривые ЛВ, зарегистрированные на держателе рабочего электрода, изготовленном из Та, в 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃. Условия регистрации: площадь контакта – 0,98 см², объем раствора – 10 см³, dE/dt = 5 мВ/с, T = 22±2°С, → направление развертки потенциала

Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследуемой области потенциалов влиянием фоновых процессов на общий сигнал можно пренебречь, поскольку значения плотности тока, регистрируемые на поверхности ИМС, превышают соответствующие значения на пустом держателе на несколько порядков.

5.2. Электрохимические измерения

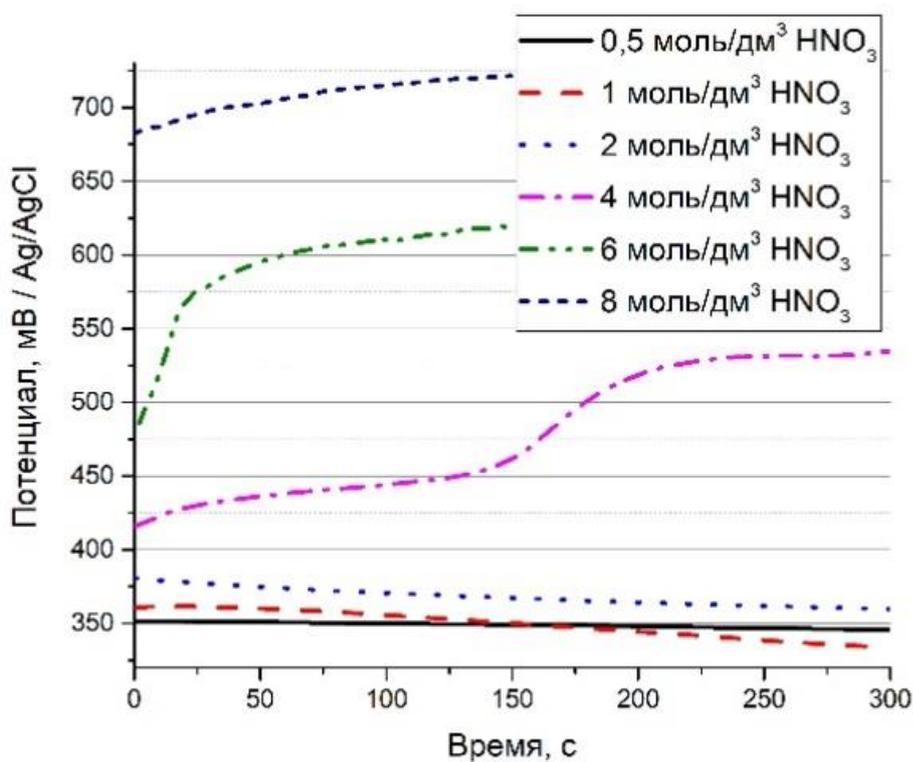
5.2.1. Электрохимические свойства UPd₃

Использование адаптера-держателя при изучении электрохимических свойств ИМС UMe₃ (Me=Rh,Rh,Pd) сильно осложняло определение и контроль площади контакта электрода с электролитом – важной величины, необходимой для вычисления значений электрохимических характеристик материала. Для решения данной задачи образцам ИМС придавали цилиндрическую форму. Погружаемый в электролит конец держателя,

изготовленного из Та листа, был выполнен в форме «стакана» глубиной, равной высоте цилиндрических образцов или больше нее. Перед каждым экспериментом исследуемый образец шлифовали и полировали для создания на одном из его оснований плоской поверхности, а также для удаления оксидной пленки и продуктов реакции, образовавшихся в ходе предыдущего эксперимента. После этого его помещали в «стакан» держателя так, чтобы открытым оставалось только отшлифованное основание цилиндра. С помощью плоскогубцев стенки «стакана» как можно плотнее прижимали к боковой поверхности слитка. В данных условиях доступ электролита к боковой поверхности и нижнему основанию электрода сильно ограничен, как и диффузия образующихся продуктов из приэлектродного пространства, в результате чего интенсивность электродных процессов, протекающих на данных поверхностях, должна быть значительно меньше по сравнению с интенсивностью процессов, протекающих на его верхнем основании, свободно сообщаемом с электролитом. Исходя из этого, за площадь контакта принимали площадь основания цилиндра. Некоторые явления, наблюдавшиеся в ходе экспериментов, например, почернение поверхности URu_3 после регистрации кривых ЛВ или гальваностатического электролиза, позволили наглядно убедиться в правомерности данного допущения.

После сборки электрохимической ячейки и ее подключения к измерительному прибору проводили деаэрацию электролита инертным газом. Во время данного этапа регистрировались значения потенциала разомкнутой цепи. Полученные данные представлены на рис. 29а. На графике видно сильное влияние концентрации азотной кислоты на характер зависимости. В растворе $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ значение $E_{\text{прц}}$ принимало практически стационарное значение в области $350 \pm 5 \text{ мВ}$, незначительно смещаясь со временем в область отрицательных значений. В $1 - 2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ значение $E_{\text{прц}}$, лежащее на момент начала регистрации в области $+360 - +380 \text{ мВ}$, со временем практически линейно и с одинаковой скоростью смещалось в отрицательную область. При увеличении

а)



б)

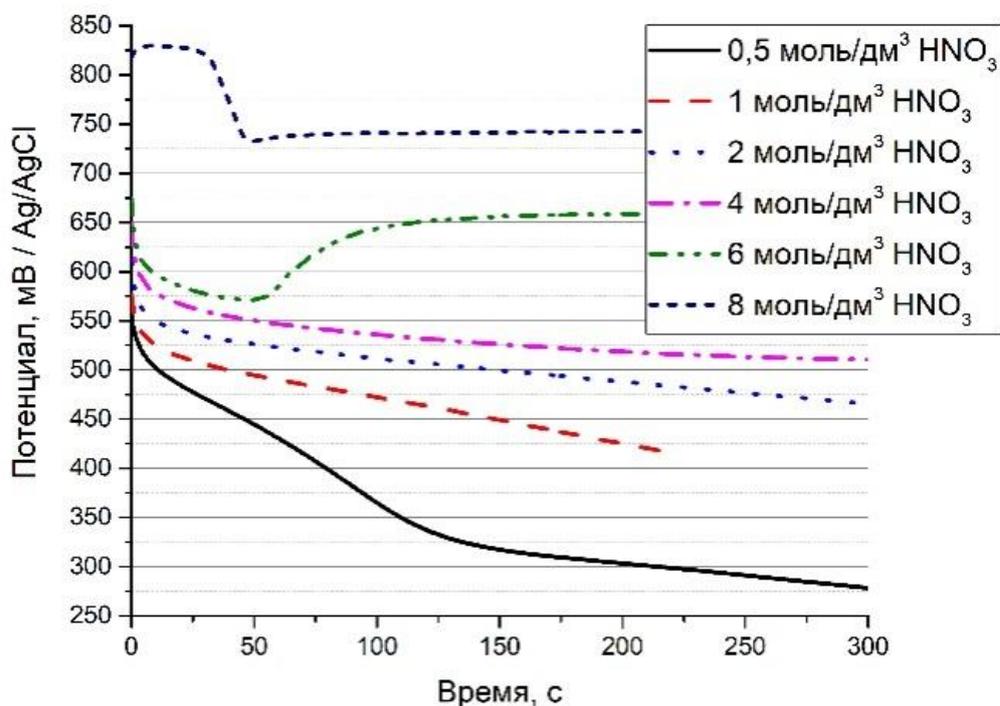


Рисунок 29 – Изменение ПРЦ электрода UPd₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃: а – в ходе деаэрации; б – после регистрации кривой ЛВ концентрации HNO₃ в электролите до 4 моль/дм³ характер регистрируемой кривой сильно менялся. Значение E_{прц} возрастало со временем, а сама

зависимость носила сложный и нелинейный характер. В течение первых 130 с величина ПРЦ увеличивалась от +415 до +450 мВ, после чего она стала возрастать с большей скоростью, через 200 с после начала регистрации выйдя на плато в области потенциалов $+530 \pm 5$ мВ. В растворе 6 моль/дм³ HNO₃ наблюдалось резкое увеличение $E_{\text{прц}}$ в первые несколько секунд, после чего он начал медленно выходить на плато в районе +620 мВ. При увеличении концентрации кислоты до 8 моль/дм³ наблюдалось медленное нелинейное возрастание значения ПРЦ с выходом на плато в районе +720 мВ.

Второй раз измерение ПРЦ проводили через 5 с после регистрации кривых ЛВ (рис. 296). В растворах 0,5 – 4 моль/дм³ HNO₃ в первые несколько секунд после отключения тока наблюдалось экспоненциальное падение значения $E_{\text{прц}}$, после чего оно начинало убывать практически линейно. Однако в случае 0,5 моль/дм³ HNO₃ при достижении значения +340 мВ через 120 с после начала регистрации, на графике наблюдался излом и соответственно замедление падения величины ПРЦ. В растворе 6 моль/дм³ HNO₃ в течение первых 50 с также наблюдалось экспоненциальное падение значения $E_{\text{прц}}$, однако затем оно начинало нелинейно возрастать, выходя на плато в районе +660 мВ. На кривой, зарегистрированной после эксперимента в 8 моль/дм³ HNO₃, в первые 25-30 с $E_{\text{прц}}$ принимает значение близкое к стационарному в области $+825 \pm 5$ мВ, после чего быстро падает и выходит на плато в районе +740 мВ.

В целом измерения ПРЦ показали, что поведение UPd₃ сильно меняется при увеличении концентрации азотной кислоты в электролите от 2 до 4 моль/дм³. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ HNO₃ при отсутствии внешних источников тока основные процессы на поверхности образца протекают при более отрицательных потенциалах и, по всей видимости, с меньшими скоростями по сравнению с процессами, характерными для более концентрированной HNO₃. Для растворов 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ характерным является то, что в каждом случае значение $E_{\text{прц}}$ до и после регистрации

кривых ЛВ стремится к одному и тому же значению, что может свидетельствовать об обратимости протекающих на поверхности электрода процессов.

Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде UPd₃ представлены на рис. 30. Обнаружено, что в растворах 0,5 – 2 моль/дм³ HNO₃ в области потенциалов примерно 0 – +600 мВ / Ag/AgCl электрод находится в пассивном состоянии. При потенциалах, превышающих значение +600 мВ, наблюдается резкое увеличение плотности тока. Такое поведение характерно для процессов перепассивации поверхности электрода.

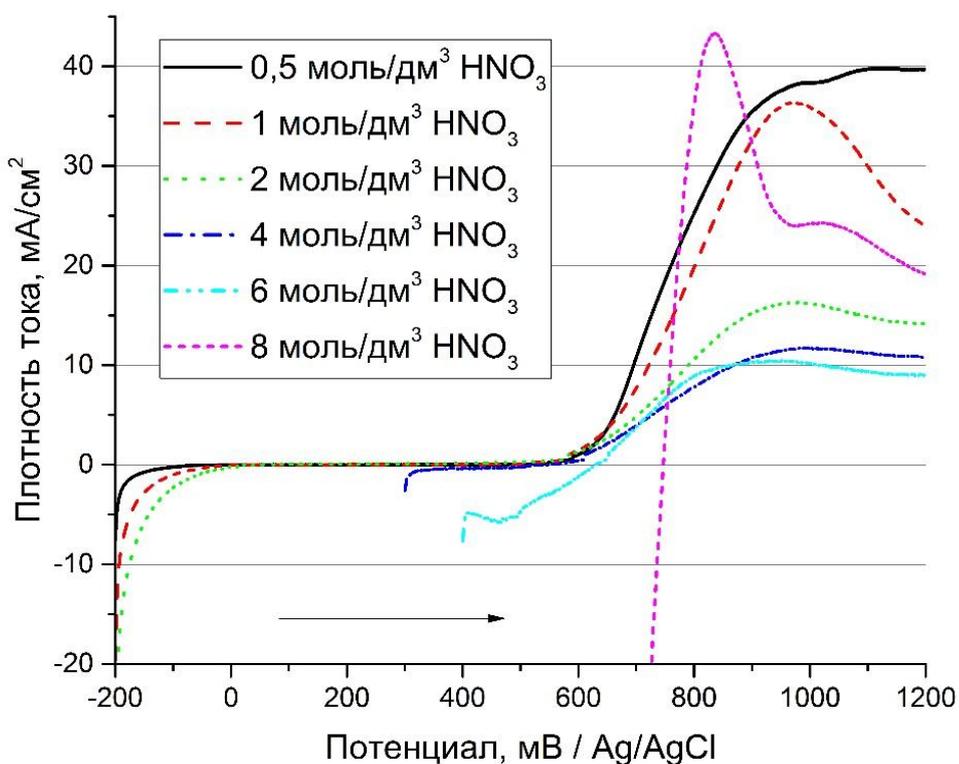


Рисунок 30 – Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде UPd₃, в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃. Условия регистрации: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, dE/dt = 5 мВ/с, T = 22±2°С, → направление развертки потенциала

Наиболее кардинальные изменения в поведении UPd₃ проявляются при увеличении концентрации кислоты до 4 моль/дм³. На кривой ЛВ,

зарегистрированной в данном электролите, анодная пассивация сплава не наблюдается, а потенциал нулевого тока $E(i=0)$, при котором происходит перезарядка поверхности электрода, смещается более чем на 500 мВ в область положительных потенциалов. При дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 до 6 – 8 моль/дм³ значение $E(i=0)$ еще больше смещается в область положительных потенциалов.

В области потенциалов +800 – +1000 мВ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO_3 наблюдается пик анодного окисления, заканчивающийся вторичной пассивацией электрода. Положение пика, а также значение максимальной плотности анодного тока находится в сложной зависимости от концентрации HNO_3 .

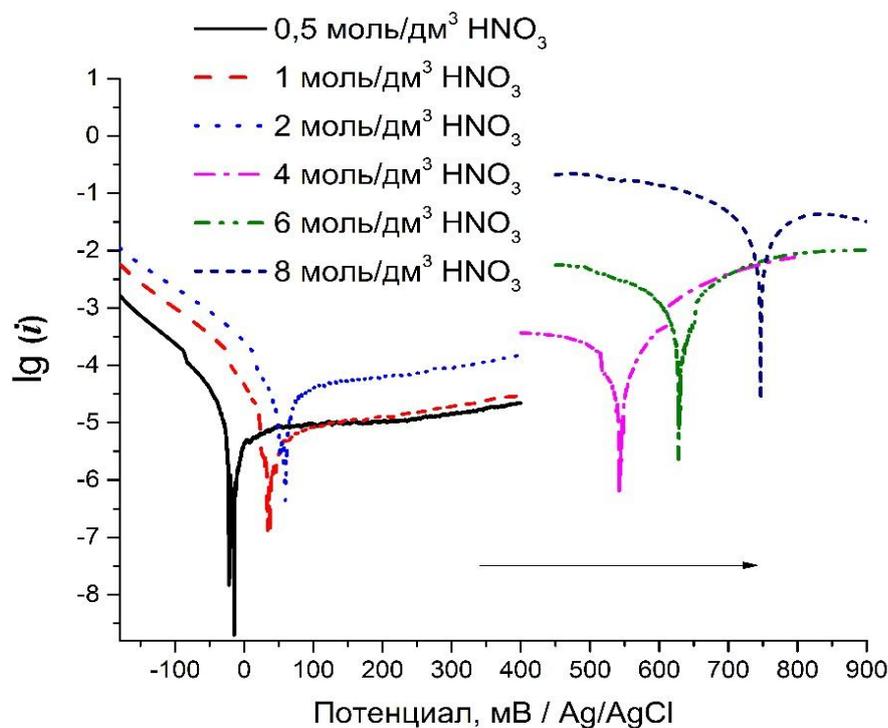


Рисунок 31 – Кривые ЛВ в координатах $\lg(i) - E$, зарегистрированные на электроде UPd_3 в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO_3 . Условия регистрации:

площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, $dE/dt = 5$ мВ/с,

$T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, \rightarrow направление развертки потенциала

Количественные характеристики процесса коррозии и растворения UPd_3 в 0,5 – 8 моль/дм³ HNO_3 были рассчитаны с использованием уравнения

Тафеля (6) [102] после представления данных ЛВ в координатах $\lg(i) - E$ (Рис. 31).

$$E = a + b \lg(i), \quad (6)$$

$$\text{где } a = - (2,3RT/\alpha nF) \lg(i_0), \quad b = 2,3RT/\alpha nF$$

В результате анализа представленных на рисунке данных было показано, что значения потенциала $E(i=0)$, которые в частных случаях можно рассматривать как потенциал коррозии электрода, и тока обмена (i_0), определяемые из уравнения Тафеля, имеют сложную зависимость от концентрации HNO_3 . Стоит отметить, что в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 наблюдаемые значения $E(i=0)$ совпадают со стационарными значениями $E_{\text{прц}}$, представленными ранее, в то время как в 0,5 – 2 моль/дм³ они принимают значительно более отрицательные значения. Это подтверждает сделанные ранее выводы об обратимости и скорости потенциалопределяющих процессов.

Таблица 11 – Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС UPd_3 в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO_3

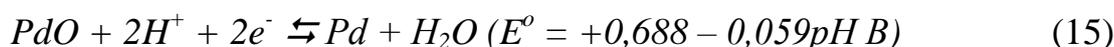
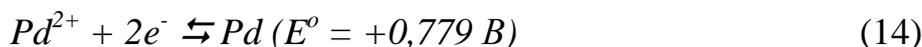
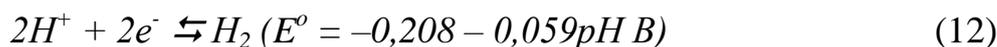
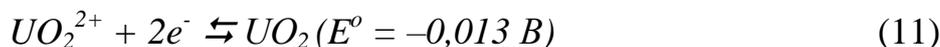
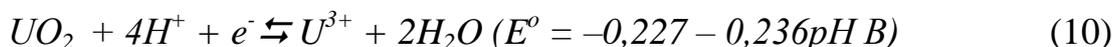
$[\text{HNO}_3]$, моль/дм ³	$E(i=0)$, мВ	i_0 , мА/см ²	b_a , мВ/дек.	Скорость коррозии, мг/(см ² ·час)	$E_{\text{экстр}}$, мВ
0,5	-16±5	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	162	$(6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	+630±20
1	+35±5	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	152	$(6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	+660±20
2	+54±5	$(9,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	145	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	+620±20
4	+543±5	$(4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	112	0,16±0,02	+600±20
6	+629±5	0,47±0,05	112	0,9±0,1	+630±20
8	+746±5	13,0±1,0	113	24,0±2,0	-

Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС UPd_3 , рассчитанные с использованием уравнения Тафеля, приведены в табл. 11. Представленные данные показали, что потенциал коррозии UPd_3 $E(i=0)$ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO_3 возрастает с увеличением концентрации кислоты. Однако это изменение нельзя назвать плавным. При переходе от 2 моль/дм³ к 4 моль/дм³ HNO_3 наблюдается резкий «скачок» значения $E(i=0)$ почти на 500 мВ в положительную область.

Интерпретация зависимости $E(i=0)$ от концентрации HNO_3 затрудняется тем, что в исследуемой системе при заданном значении окислительного потенциала возможно одновременное протекание разнонаправленных электрохимических реакций, характеризующихся различными значениями стандартных окислительных потенциалов E° . Следует также отметить, что согласно теории коррозии сплавов и ИМС [103], окисление ИМС термодинамически возможно в интервале потенциалов, определяемом следующим неравенством (7).

$$E_{U(III)/U}^\circ - \frac{\Delta_f G^\circ(UPd_3)}{nF} < E(i=0)_{UPd_3} < E_{Pd(II)/Pd}^\circ + \frac{\Delta_f G^\circ(UPd_3)}{nF} \quad (7)$$

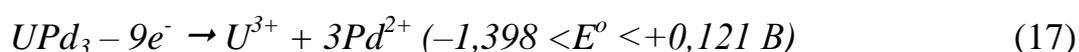
В общем случае наблюдаемое значение $E(i=0)$, измеряемое в отсутствие внешней поляризации электрода, определяется электродными реакциями (8-16) [104,105], протекающими на его поверхности и приводящими к химической деполяризации.



В зависимости от концентрации кислоты в электролите эти реакции могут приводить к образованию пассивных пленок или активному растворению электрода. При установлении контакта раствора электролита с поверхностью электрода первыми электрохимическими реакциями, которые протекают на его поверхности, являются процессы окисления урана, содержащегося в ИМС, с образованием U^{3+} . Эти ионы способны окисляться ионами H^+ и NO_3^- с образованием $U(IV)$ в виде гидратированного оксида.

Таким образом, анодному процессу (8), соответствуют катодные процессы (12) и (16). Протекание этих реакций обеспечивает значение $E(i=0)$ и приводит к значительному снижению концентрации ионов водорода в приэлектродном слое. Следствием этого уменьшения является гидролиз образующихся ионов $U(IV)$ и образование пассивной пленки на поверхности электрода.

При электрохимическом окислении ИМС UPd_3 на поверхности электрода весьма вероятно реакция происходит в соответствии с уравнением (17) и приводит к образованию $Pd(II)$.



В то же время, поскольку в исследованном интервале концентраций HNO_3 полученная величина $E(i=0)$ не превышает потенциала пары $Pd(II)/Pd$, высвободившийся при растворении ИМС палладий восстанавливается обратно до металлического состояния, причем это может происходить как на поверхности образца, так и в объеме электролита с образованием коллоидных частиц. Значение $E(i=0)$ для 8 моль/дм³ также позволяет предположить, что часть палладия может окисляться по реакции (15) с образованием оксидной пленки PdO .

Величина плотности тока обмена на электроде UPd_3 увеличивается от 0,002 до 13 мА/см² при росте концентрации азотной кислоты от 0,5 до 8 моль/дм³. Как описывалось выше, в 0,5 – 2,0 моль/дм³ HNO_3 электрод остается в пассивном состоянии в области потенциалов примерно 0 – +600 мВ, а основное увеличение плотности тока обмена происходит при концентрациях HNO_3 , превышающих 4 моль/дм³. Увеличение потенциала электрода UPd_3 до значений, превышающих +600 мВ, приводит к резкому возрастанию плотности тока. Значение потенциала, полученного экстраполяцией линейного участка кривой ЛВ на значение нулевой плотности тока (табл. 11), может быть связано либо с анодным растворением сплава, либо с окислением азотистой кислоты. Найденные значения потенциала $E_{\text{экстр}}$ для UPd_3 в 0,5 - 6 моль/дм³ HNO_3 практически не зависят от

концентрации кислоты и равняются $+630 \pm 30$ мВ. В растворах с концентрацией 8 моль/дм³ HNO₃ линейный участок не наблюдается.

Величина угла наклона анодной ветви «тафелевой» кривой $b_a = 59/\alpha n$ мВ/дек., как видно из уравнения, зависит от двух параметров: количества электронов n и коэффициента переноса заряда α . Так как в реальных системах, как правило, уравнение (6) следует применять для лимитирующей одноэлектронной стадии, принимая $n = 1$ [102], то по значению b_a можно судить о величине коэффициента переноса α , характеризующего степень обратимости реакции на электроде. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ HNO₃ значение b_a (табл. 11) уменьшается с ростом концентрации кислоты с 162 мВ/дек. в 0,5 моль/дм³ до 145 мВ/дек. в 2 моль/дм³ HNO₃. Подобные величины говорят о высокой степени необратимости протекавших на электроде процессов, а также об их преимущественно катодном характере. В растворах с концентрацией HNO₃, превышающей 4 моль/дм³, b_a не зависит от концентрации кислоты и принимает значение близкое к 118 мВ/дек., что может свидетельствовать об обратимом характере реакции на электроде.

Литературные данные о поведении чистых урана и палладия в азотнокислых растворах [87,106] свидетельствуют о том, что при концентрациях HNO₃, превышающих 4 моль/дм³, оба металла способны растворяться со значимыми скоростями при отсутствии внешнего окислительного потенциала. В обоих случаях растворение идет по схожим механизмам, оно имеет автокаталитический характер и зависит от присутствия в растворе азотистой кислоты. Исходя из данных фактов, а также сопоставив их с полученными электрохимическими величинами, можно уверенно заявить, что ИМС UPd₃ также способно растворяться в 4 моль/дм³ HNO₃ без использования внешних источников тока. Увеличение концентрации азотной кислоты, а также добавление в систему нитрит-ионов должно способствовать ускорению процесса. Использование электрохимических методик для растворения ИМС, в случае UPd₃,

представляется нецелесообразным. Анодная поляризация сплава, помимо всего прочего, будет способствовать окислению имеющейся в растворе азотистой кислоты по реакции (16), что приведет к изменению общего механизма растворения UPd_3 и, возможно, замедлению процесса вкпе с низкими выходами по току. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что перепассивация не приводит к значительному увеличению плотности тока, во всех случаях заканчиваясь вторичной пассивацией электрода (рис. 30).

Скорость растворения ИМС оценивалась по уравнению (18), полученному из закона Фарадея для электролиза, исходя из предположения о 100% эффективности по току для данного процесса.

$$v_{\text{раст}} = \frac{3600i}{F} \left(\frac{xM_1}{n_1} + \frac{(1-x)M_2}{n_2} \right) \left[\frac{\text{мг}}{\text{см}^2\text{час}} \right], \text{ где} \quad (18)$$

i – плотность тока при определенном значении потенциала ($\text{мА}/\text{см}^2$);

F – число Фарадея ($96485 \text{ Кл}/\text{моль}$);

x – мольная доля Me_1 в сплаве;

M_1, M_2 – атомные массы Me_1 и Me_2 ($\text{г}/\text{моль}$);

n_1, n_2 – количество электронов, участвующих в окислении Me_1 и Me_2 .

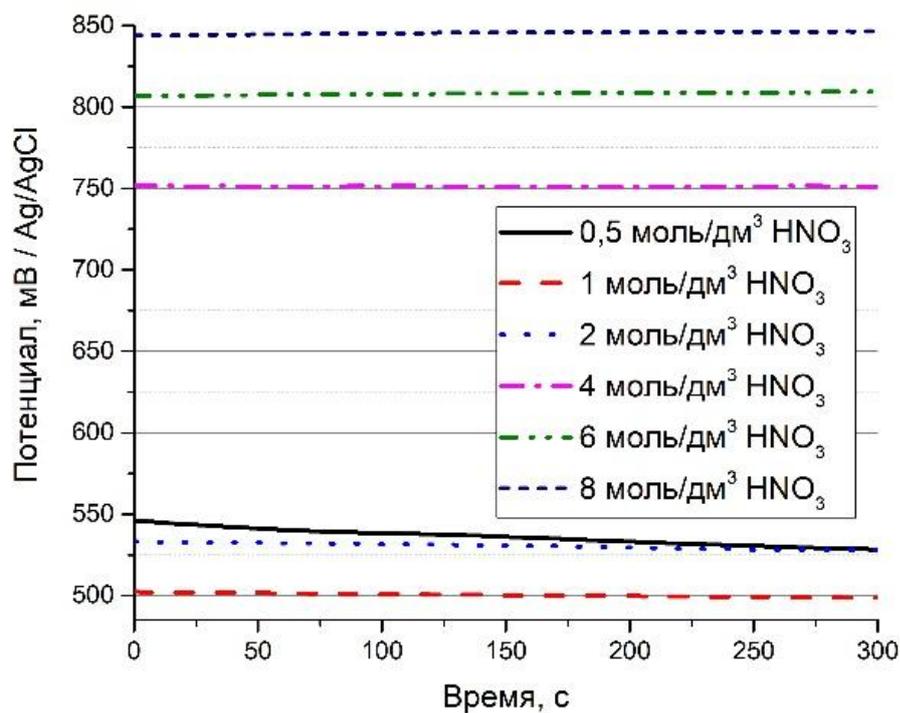
Химическое растворение сплавов происходит при потенциале равном потенциалу нулевого тока $E(i=0)$. В данном случае, чтобы вычислить значение скорости коррозии, в уравнении (18) величина i принимается равной значению плотности тока обмена, вычисленному с помощью уравнения Тафеля (табл. 11). Полученные данные свидетельствуют о сильной зависимости скорости процесса от концентрации азотной кислоты. Так значение, полученное для раствора $8 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HNO}_3$ ($24 \text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{час})$), превосходит значение, полученное в $0,5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ растворе ($6,4 \cdot 10^{-3} \text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{час})$), почти на 4 порядка; в $6 \text{ моль}/\text{дм}^3$ растворе ($0,9 \text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{час})$) – примерно на 1,5 порядка. Наиболее резкое увеличение скорости коррозии наблюдается при переходе от $6 \text{ моль}/\text{дм}^3$ к $8 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HNO}_3$.

Проведенное исследование процесса коррозии UPd_3 позволяет заключить, что данное интерметаллическое соединение способно растворяться в азотной кислоте с концентрацией 4 моль/дм³ и выше. Наиболее эффективного растворения можно добиться при концентрации HNO_3 равной 8 моль/дм³. В этом случае наблюдается максимальная скорость коррозии, в то же время данная концентрация кислоты позволяет избежать риска «взрывного» характера растворения, как в случае металлического урана. Величина скорости химического растворения UPd_3 в 8 моль/дм³ HNO_3 , полученная из электрохимических данных, составляет 24 мг/(см²·час) при комнатной температуре. В таком случае скорость выщелачивания урана, исходя из предположения о том, что растворение идет эквимольно, имеет величину 10,3 мг/(см²·час).

5.2.2. Электрохимические свойства URu_3

Измерения ПРЦ, произведенные до регистрации кривых ЛВ, представлены на рис. 32а. За исключением 0,5 моль/дм³ HNO_3 , где наблюдалось медленное смещение в область отрицательных значений, во всех случаях ПРЦ принимал стационарные значения. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ они лежали в области +500 – +550 мВ. Как и в случае UPd_3 при переходе к 4 моль/дм³ наблюдалось резкое, более чем на 200 мВ, смещение $E_{прц}$ в положительную область. Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 приводило к плавному увеличению стационарного значения ПРЦ примерно с +750 мВ в 4 моль/дм³ до +850 мВ в 8 моль/дм³.

а)



б)

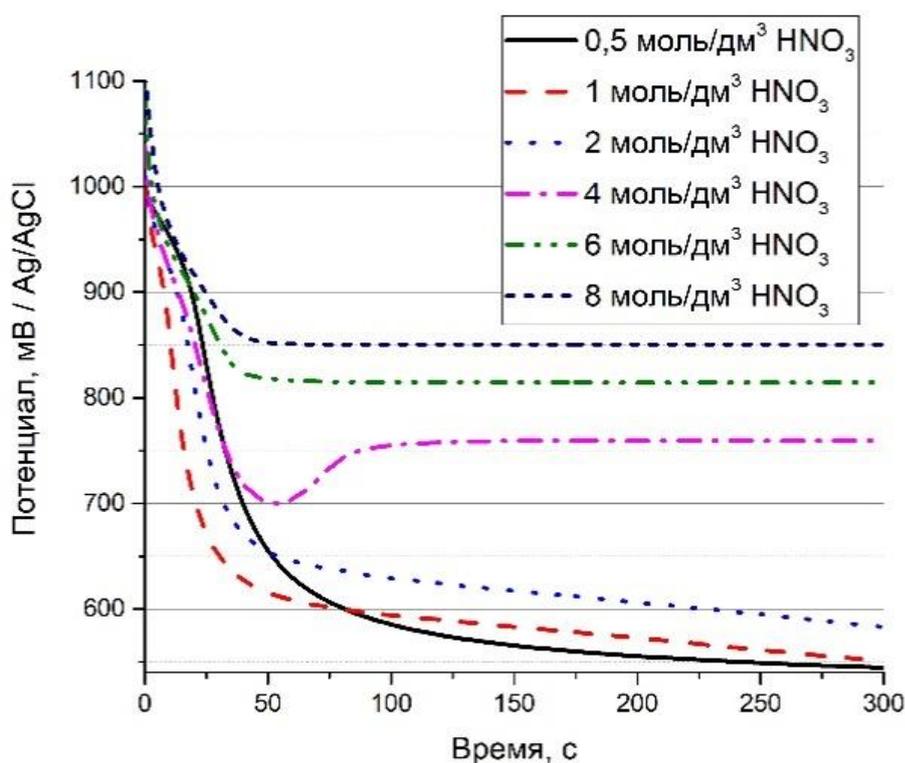


Рисунок 32 – Изменение ПРЦ электрода URu₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³

HNO₃: а – в ходе деаэрации; б – после регистрации кривой ЛВ

Значения ПРЦ, измеренные после регистрации кривых ЛВ, показаны на рис. 32б. Во всех случаях в первые 40 – 50 с после старта наблюдалось резкое

падение величины ПРЦ, после чего были возможны следующие варианты: дальнейшее медленное смещение в сторону отрицательных значений ($0,5 - 2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$); прохождение через минимум с последующим выходом на плато ($4 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$); выход на плато ($6 - 8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$).

Анализ полученных данных показывает, что, в отличие от UPd_3 , URu_3 практически не взаимодействует с электролитом, также, по-видимому, интерметаллид обладает более высокой устойчивостью к окислению на воздухе. В пользу большей устойчивости к окислению свидетельствует и тот факт, что во всех случаях на URu_3 ПРЦ принимает значительно более положительные значения по сравнению с UPd_3 . После регистрации кривых ЛВ значения ПРЦ возвращались к исходным значениям, что может свидетельствовать о том, что протекающие на электроде процессы имеют в целом обратимый характер, существенных изменений структуры и состава контактирующей с электролитом поверхности ИМС не происходило. Однако тот факт, что после экспериментов в $0,5 - 2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ возвращение ПРЦ к исходным значениям происходило достаточно медленно, может свидетельствовать о том, что в ходе построения анодной развертки потенциала на поверхности электрода образуется достаточно устойчивое соединение, не позволяющее после отключения тока быстро вернуть его в исходное состояние. Можно предположить, что данное соединение представляет собой оксидную пленку, формирующуюся в интервале потенциалов между $+550$ и $+750 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$. Образование этой пленки в $0,5 - 2 \text{ моль/л HNO}_3$ носит частично необратимый характер, равновесие смещено в сторону анодной реакции.

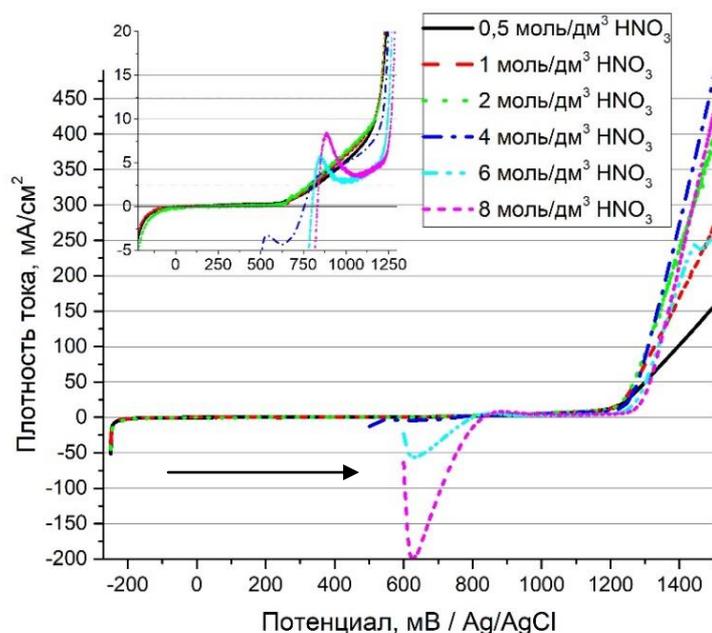


Рисунок 33 - Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде URu_3 в растворах $0,5 - 8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$. Условия регистрации: площадь контакта – $0,5 \text{ см}^2$, объем раствора – 20 см^3 , $dE/dt = 5 \text{ мВ/с}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, \rightarrow направление развертки потенциала. Врезка – увеличенный фрагмент кривых

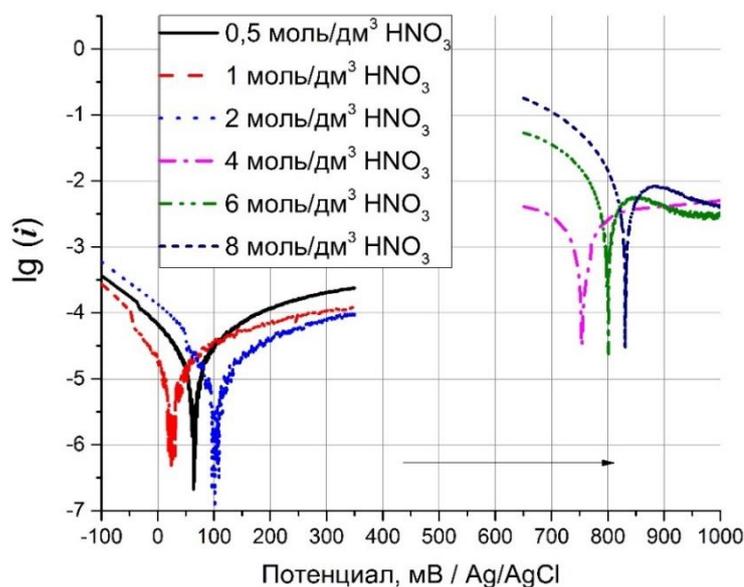


Рисунок 34 – Кривые ЛВ в координатах $\lg(i) - E$, зарегистрированные на электроде URu_3 в растворах $0,5 - 8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$. Условия регистрации: площадь контакта – $0,5 \text{ см}^2$, объем раствора – 20 см^3 , $dE/dt = 5 \text{ мВ/с}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, \rightarrow направление развертки потенциала

Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде URu₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃, представлены на рис. 33. Хорошо видно, что в растворах 0,5 – 2 моль/дм³ электрод URu₃ остается в пассивном состоянии в достаточно широкой области потенциалов вплоть до значений примерно +1200 мВ. Однако при увеличении (рис. 33) видно, что, как и в случае UPd₃, при потенциалах, превышающих +600 мВ, наблюдается увеличение плотности тока. Более того, значение потенциала E_{экстр}, полученное путем экстраполяции линейного участка кривой ЛВ на нулевую плотность тока, также практически не зависит от концентрации азотной кислоты и равняется +670±20 мВ, что близко к значениям, полученным для UPd₃. Однако, в отличие от UPd₃, на кривых ЛВ, зарегистрированных в данных электролитах на электроде URu₃, не обнаруживаются пики анодного окисления – линейный участок увеличения плотности тока *i* заканчивается «изломом» при потенциалах, превышающих +1200 мВ. Пики анодного окисления, подобные наблюдавшимся на электроде UPd₃, появляются в электролитах 4 – 8 моль/дм³ HNO₃. Поведение данных пиков находится в гораздо более четкой зависимости от концентрации HNO₃. Так, с увеличением последней возрастает величина максимальной плотности тока, потенциал пика смещается в положительную область. В то же время величины пиков анодного окисления в случае URu₃ значительно меньше по сравнению с соответствующими пиками, зарегистрированными на UPd₃, и не превышают 10 мА/см², что говорит о невысокой скорости данных процессов. Основное же увеличение плотности тока во всех электролитах происходит при потенциалах, превышающих +1200 мВ.

Количественные характеристики процесса коррозии и растворения URu₃ в 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃, как и в предыдущем случае, были рассчитаны с использованием уравнения Тафеля после представления данных ЛВ в координатах lg(*i*) – E (рис. 34).

Характеристики процессов коррозии и растворения URu₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃, включая значения потенциалов нулевого тока E(*i*=0),

плотностей токов обмена i_o , углов наклона b_a , рассчитанных скоростей коррозии и потенциалов перепассивации $E_{\text{экстр}}$ представлены в Табл. 12. Потенциалы нулевого тока $E(i=0)$ URu₃ в исследованном интервале концентраций HNO₃ принимают значения близкие к значениям, определенным для UPd₃ в растворах HNO₃ соответствующей концентрации. Как и в случае предыдущего ИМС, на URu₃ наблюдается резкое изменение значения $E(i=0)$ при увеличении концентрации HNO₃ от 2 до 4 моль/дм³. В то же время можно заметить, что в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ значение $E(i=0)$ имеет гораздо меньшую зависимость от концентрации азотной кислоты.

Таблица 12 – Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС URu₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃

[HNO ₃], моль/дм ³	$E(i=0)$, мВ	b_a , мВ/дек.	i_o , мА/см ²	Скорость коррозии, мг/(см ² ·час)	$E_{\text{экстр}}$, мВ
0,5	+57±6	166	$(2,4±0,3) \cdot 10^{-2}$	$(1,7±0,2) \cdot 10^{-2}$	+1204
1	+49±8	147	$(1,7±0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,2±0,1) \cdot 10^{-2}$	+1221
2	+112±6	156	$(1,5±0,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,1±0,1) \cdot 10^{-2}$	+1241
4	+753±5	119	1,1±0,1	0,78±0,7	+1256
6	+799±5	79	1,9±0,2	1,4±0,2	+1270
8	+832±5	68	2,6±0,2	1,9±0,2	+1275

Из термодинамических данных [81,104,105] видно, что в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ основное влияние на значение $E(i=0)$ оказывают реакции (16) и (20). При этом значения потенциалов данных реакций зависят от рН среды и, как следствие, от концентрации азотной кислоты. На рис. 35 представлены расчетные кривые зависимостей значений потенциалов реакций (16, 19, 20) от концентрации азотной кислоты, а также значения $E(i=0)$, полученные из экспериментальных данных в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO₃. Очевидно, что при концентрации азотной кислоты менее 1 моль/дм³ окисление рутения по реакции (20) посредством азотной кислоты термодинамически невозможно. Однако тот факт, что данная реакция не

оказывает заметного влияния на значение $E(i=0)$ в 2 моль/дм³ HNO₃, означает, что в этом случае процесс имеет кинетические ограничения и зависит том числе от кинетики образования промежуточного продукта окисления Ru₂O₃ по реакции (19).

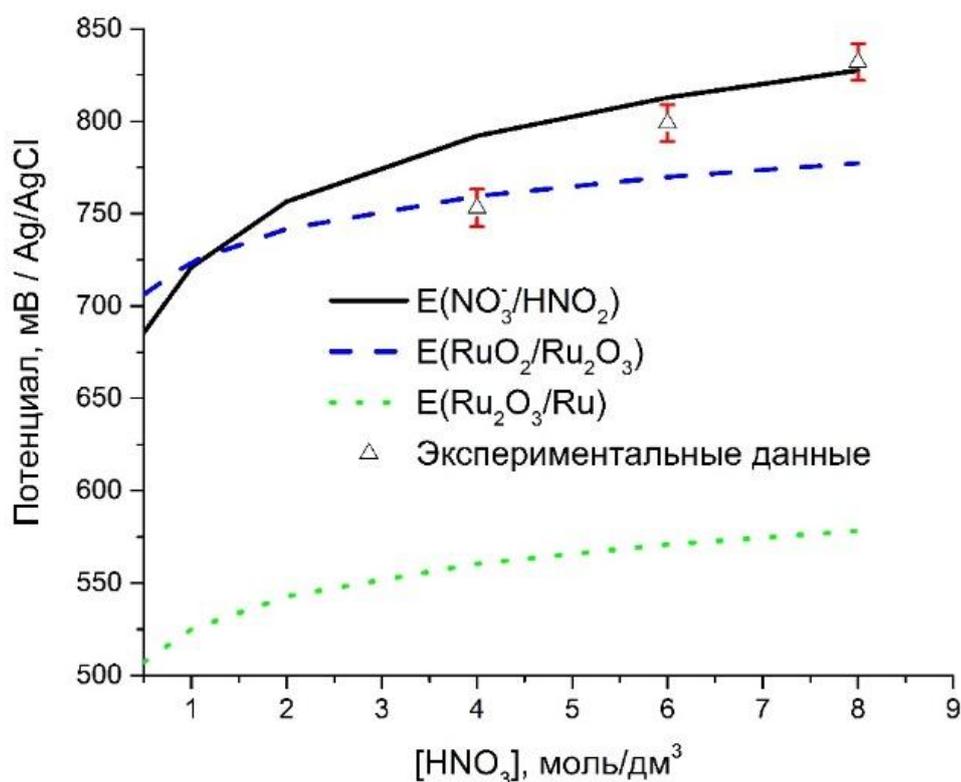
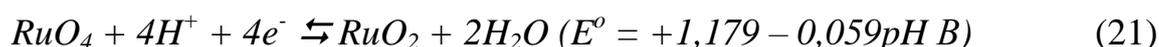
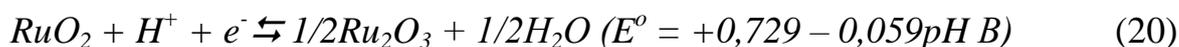
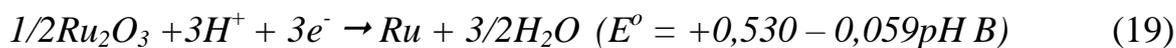


Рисунок 35 – Зависимость значений стандартного потенциала пар NO₃⁻/HNO₂, RuO₂/Ru₂O₃ и Ru₂O₃/Ru от концентрации HNO₃. Δ – значения $E(i=0)$ в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ (табл. 12)

Сравнение расчетных и экспериментальных данных для растворов 4 - 8 моль/дм³ HNO₃ (рис. 35) показало, что $E(i=0)$ принимает промежуточное значение между стандартными потенциалами реакций (16) и (20) в данных средах, что доказывает определяющее значение этих реакций на процесс коррозии. Таким образом, наблюдающийся в 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ пик

анодного окисления в области потенциалов +700 – +900 мВ (рис. 33) соответствует обоим процессам и является на самом деле суперпозицией двух пиков анодного окисления.

В области концентраций 0,5 – 2,0 моль/дм³ HNO₃ ток обмена и соответственно связанная с ним скорость коррозии URu₃ принимают значения большие по сравнению с соответствующими значениями, наблюдающимися на электроде UPd₃, в то же время они практически не зависят от концентрации азотной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации HNO₃ приводит к увеличению скорости коррозии URu₃, которая может достигать 1,9 мг/(см²·час) в 8 моль/дм³ HNO₃ (табл. 12), что почти в 10 раз меньше оцененной скорости растворения UPd₃ в данном электролите. В случае URu₃ величина b_a уменьшается с величины 166 мВ/дек. в 0,5 моль/дм³ до 68 мВ/дек. в 8 моль/дм³ HNO₃, принимая значение близкое к 118 мВ/дек. в 4 моль/дм³ HNO₃. Это говорит о том, что равновесие процессов, протекающих на поверхности электрода, с ростом концентрации азотной кислоты смещается из катодной области в сторону анодных процессов, в 4 моль/дм³ HNO₃ этот процесс являлся полностью обратимым. Поскольку в данном электролите $E(i=0)$ принимает значение, практически полностью совпадавшее с потенциалом пары RuO₂/Ru₂O₃ (рис. 35), можно сделать вывод о том, что именно этот процесс является определяющим при контакте ИМС с азотной кислотой, по крайней мере в 4 – 8 моль/дм³ HNO₃.

Полученные значения i_0 и $E(i=0)$ позволяют сделать вывод о том, что URu₃ обладает высокой устойчивостью по отношению к азотнокислым растворам во всей исследованной области концентраций HNO₃. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ HNO₃ процессы, протекающие на поверхности URu₃, характеризуются крайне невысокими скоростями. В растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO₃ окисление приводит к образованию на поверхности URu₃ оксидной пленки RuO₂, пассивирующей сплав.

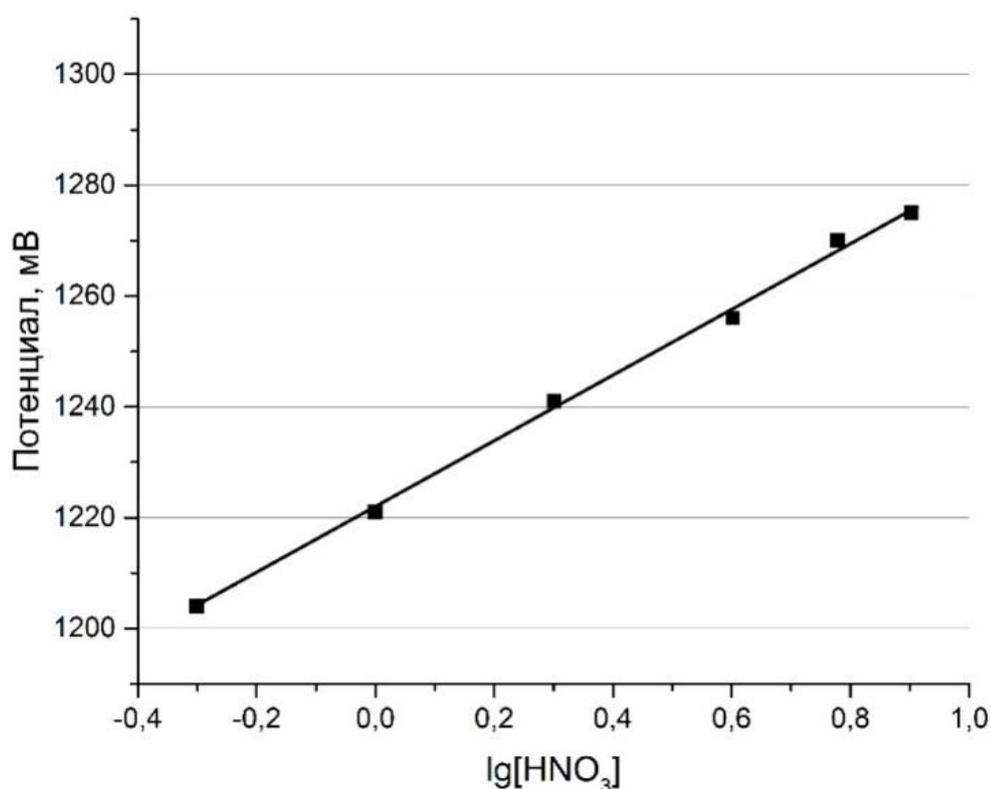


Рисунок 36 – Зависимость значений потенциалов $E_{\text{экстр}}$ URu_3 от концентрации HNO_3 в полулогарифмических координатах

В области потенциалов $E > +1,2$ В на электроде URu_3 наблюдается резкое увеличение анодной плотности тока. При этом значение dI/dE заметно возрастает с увеличением концентрации кислоты. Значения потенциалов $E_{\text{экстр}}$ URu_3 также увеличиваются с ростом концентрации кислоты от +1204 мВ в 0,5 моль/дм³ до +1275 мВ в 8 моль/дм³ HNO_3 . На рис. 36 представлена зависимость значения $E_{\text{экстр}}$ от логарифма концентрации HNO_3 . Нетрудно заметить, что эта зависимость носит линейный характер, угол наклона кривой составляет 59 мВ/дек. Полученное значение угла наклона соответствует коэффициенту перед логарифмом в уравнении Нернста [95,102], что говорит об обратимом характере процесса, а также о его полностью электрохимическом характере.

Полученные значения $E_{\text{экстр}}$ с точностью до погрешности определения совпадают со значениями потенциала перепассивации, определенными для

металлического рутения в $0,5 - 8$ моль/дм³ HNO₃ [107]. При регистрации кривых ЛВ было замечено, что по при достижении потенциала $E_{\text{экстр}}$ на электроде начинается интенсивное газовыделение и окрашивание раствора в желтый цвет. Следует отметить, что образовавшиеся после регистрации кривых ЛВ растворы были неустойчивы во времени. При стоянии в течение нескольких часов в растворах наблюдалось образование мелкодисперсного осадка, аналогичного тому, что образовывался при растворении металлического рутения в растворах $4 - 8$ моль/дм³ HNO₃.

Согласно литературным данным [108], кислород, выделяющийся на электродах из металлического рутения и диоксида рутения, способен окислять поверхностную пленку RuO₂·xH₂O. В соответствии с данными измерений рентгенофотоэлектронной спектроскопии реакция RuO₂·xH₂O с кислородом приводит к образованию Ru(VI) на поверхности электрода в качестве промежуточного продукта. Согласно данным [82] Ru(VI) в растворах кислот неустойчив и подвергается диспропорционированию с образованием Ru(IV) и Ru(VIII). В то же время анализ электронных спектров поглощения, зарегистрированных in-situ в диффузионном слое электрода в ходе электрохимического измерения, указывает на то, что окисление пассивной пленки RuO₂·xH₂O на поверхности металлического рутения и его сплавов с иридием при потенциалах более +1200 мВ приводит к образованию RuO₄ по реакции (21) [106, 109, 110]. Отмечается, что между реакциями выделения кислорода на электродах из металлического рутения и RuO₂ и его окислением с образованием Ru(VIII) существует параллелизм [108,109], т.е. увеличение скорости выделения кислорода приводит увеличению скорости накопления Ru(VIII) в растворе. Было установлено, что выходы Ru(VIII) по току при анодном растворении металла в $1,0$ моль/дм³ H₂SO₄ не зависели от потенциала электрода и по разным данным составляли от 10 до 45 % [109].

В области потенциалов, превышающих $E_{\text{экстр}}$ (табл. 12), на поверхности электрода становится возможным анодное разложение воды с выделением кислорода. Показано, что выделяющийся кислород способен окислять

пассивную пленку $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на поверхности электрода с образованием Ru(VIII) , растворимого в растворах азотной кислоты. Скорость его накопления в растворе увеличивается с ростом окислительного потенциала, приложенного к поверхности электрода, при этом выход по току, согласно литературным данным, не превышает 50 %. Гидратированная форма RuO_4 в водных растворах неустойчива и легко восстанавливается в растворе с образованием полимерного гидроксида Ru(IV) . Таким образом, эффективное растворение URu_3 возможно в электролитах, обладающих окислительным потенциалом, превышающим $E_{\text{эктр}}$. Этот потенциал может быть достигнут либо за счет введения в раствор сильного окислителя, либо при помощи безреагентного электрохимического растворения.

Таблица 13 – Значения максимальной скорости электрохимического растворения URu_3

$[\text{HNO}_3]$, моль/дм ³	E, мВ	$v_{\text{элхим}}$, мг/(см ² ·час)
0,5	+1500	113
1	+1500	195
2	+1500	289
4	+1500	349
6	+1500	186
8	+1500	309

Для того чтобы оценить максимальную скорость электрохимического растворения мы воспользовались уравнением (18) для значений плотности тока при потенциале $E = +1500$ мВ. Полученные значения (табл. 13) показывают, что применение электрохимических методик значительно ускоряет растворение сплава. Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что в исследуемой области концентраций азотной кислоты наиболее интенсивно электрохимическое растворение проходит в 4 моль/дм³ HNO_3 . В растворе 8 моль/дм³ HNO_3 максимальная скорость растворения при потенциале +1500 мВ может достигать значения 309 мг/(см²·час).

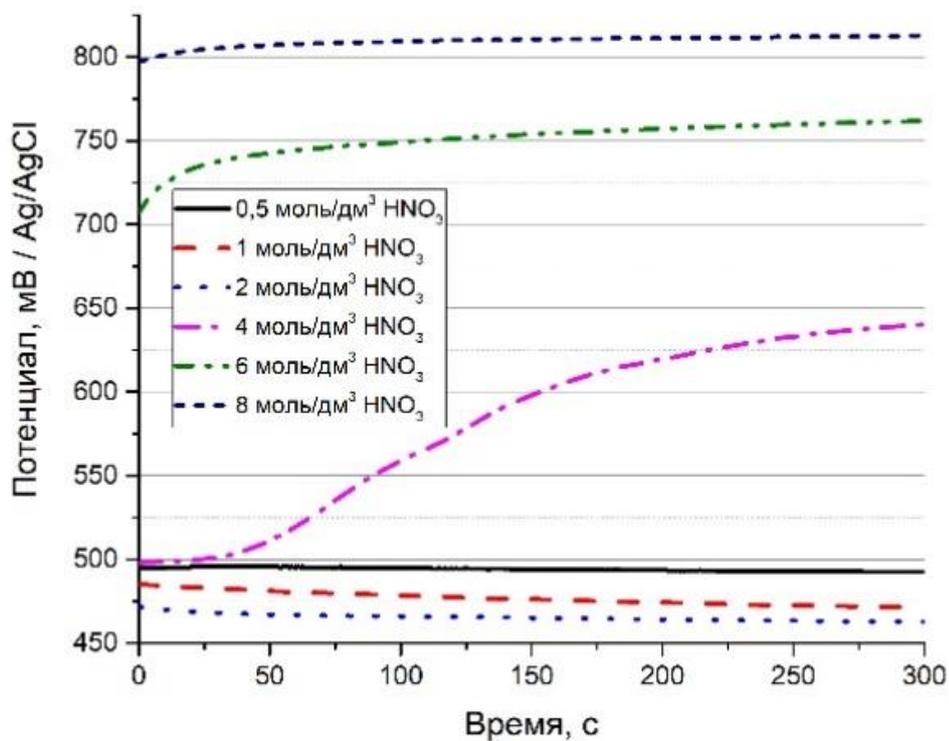
5.2.3. Электрохимические свойства URh₃

Измерения ПРЦ, произведенные до регистрации кривых ЛВ, представлены на рис. 37а. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ значение $E_{\text{прц}}$ практически не зависело от времени – наблюдалось лишь небольшой смещение в область отрицательных значений. При этом стационарное значение ПРЦ с ростом концентрации кислоты падало примерно с 495 мВ в 0,5 моль/дм³ до 465 мВ в 2 моль/дм³ HNO₃. В растворе 4 моль/дм³ HNO₃ в первые 25 с после начала регистрации ПРЦ принимал стационарное значение около +500 мВ, однако затем оно начинало резко возрастать, смещаясь в область положительных значений почти на 150 мВ. В случае 6 – 8 моль/дм³ HNO₃ значение ПРЦ со временем нелинейно возрастало, через 300 с принимая значение близкое к стационарному в области +760 мВ и 810 мВ соответственно.

Значения ПРЦ, измеренные после регистрации кривых ЛВ, показаны на рис. 37б. Характер полученных кривых во многом аналогичен зарегистрированным на URu₃. Небольшое различие наблюдается в 6 моль/дм³ HNO₃: значение ПРЦ после основного падения продолжает медленно смещаться в область отрицательных потенциалов, не выходя за время регистрации кривой на плато.

Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃, представлены на рис. 38. Данные кривые по своему характеру в большей мере напоминают кривые ЛВ, зарегистрированные на URu₃. Однако основное увеличение плотности тока в случае URh₃ наблюдается при значительно более положительных потенциалах (более +1500 мВ). Пики анодного окисления наблюдаются в растворах 6 - 8 моль/дм³ HNO₃, их положение в целом совпадает с пиками, обнаруженными на предыдущих ИМС, что говорит о сильном влиянии на них процессов окисления азотистой кислоты по реакции (16). Величина пиков уменьшается в ряду UPd₃>URh₃>URu₃. Их форма в случае URh₃ носит менее выраженный характер.

а)



б)

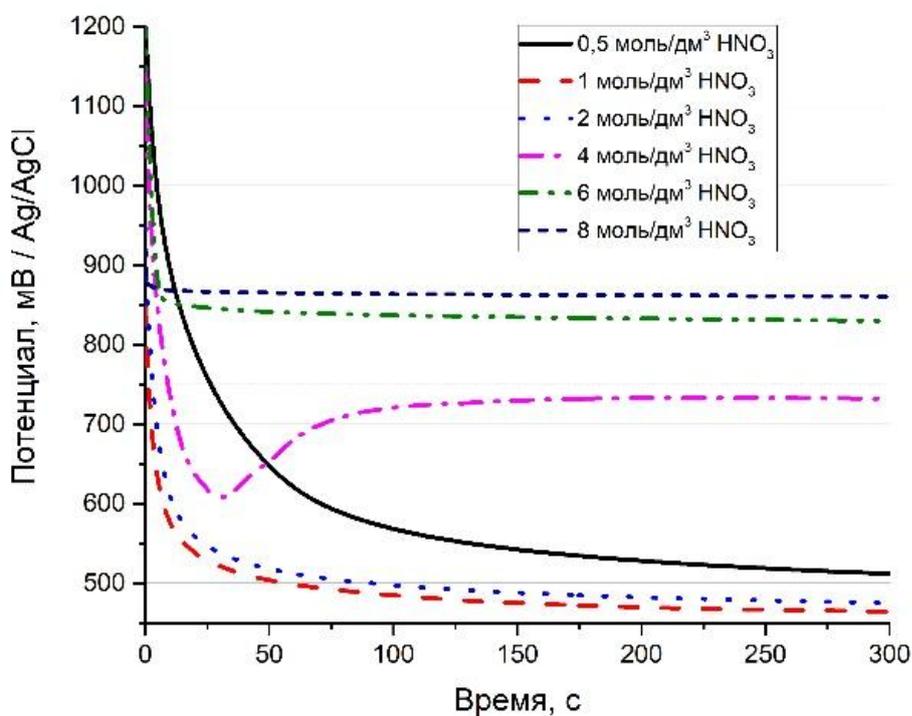


Рисунок 37 – Изменение ПРЦ электрода URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃: а – в ходе деаэрации; б – после регистрации кривой ЛВ

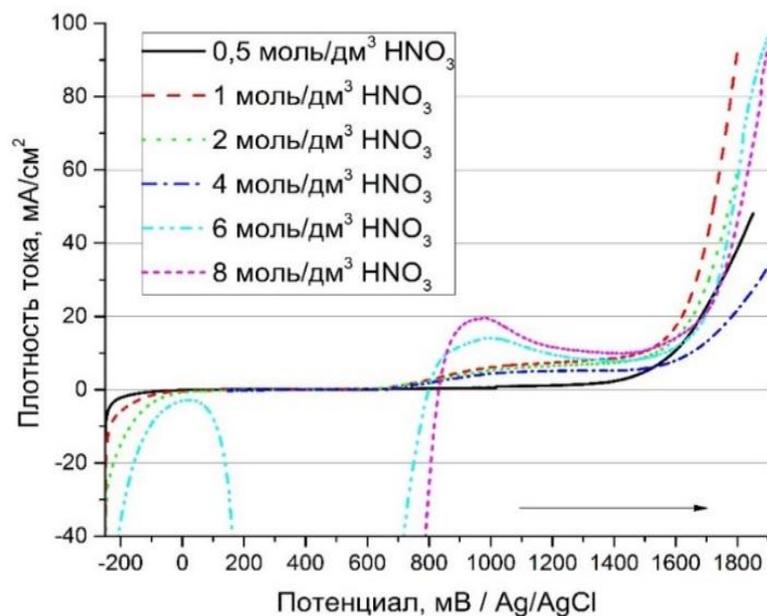


Рисунок 38 - Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃. Условия регистрации: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, dE/dt = 5 мВ/с, T = 22±2°С, → направление развертки потенциала

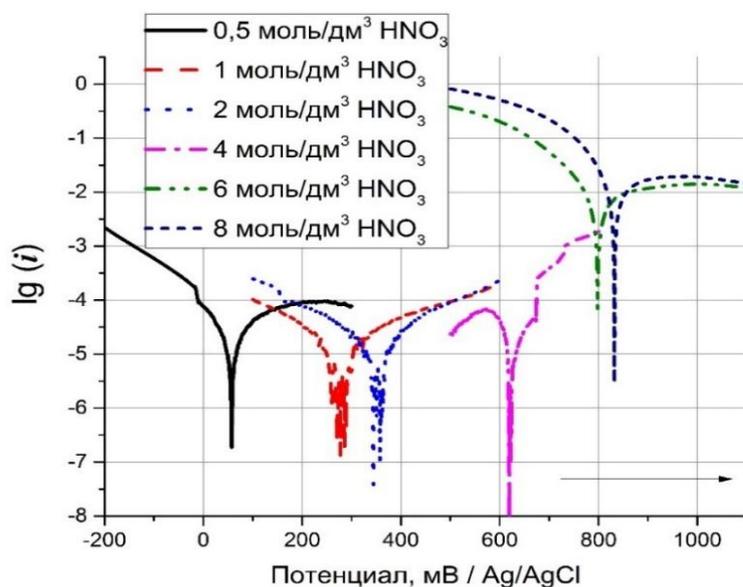


Рисунок 39 - Кривые ЛВ в координатах lg(*i*) – E, зарегистрированные на электроде URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃. Условия регистрации: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, dE/dt = 5 мВ/с, T = 22±2°С, → направление развертки потенциала

Количественные характеристики процесса коррозии и растворения URh₃ в 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃, как и в предыдущих случаях, были рассчитаны с использованием уравнения Тафеля после представления данных ЛВ в координатах lg(*i*) – E (рис. 39).

Характеристики процессов коррозии и растворения URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃, включая значения потенциалов нулевого тока E(*i*=0), плотностей токов обмена *i*_о, углов наклона *b*_а, рассчитанных скоростей коррозии и потенциалов E_{экстр}, представлены в табл. 14. Потенциалы нулевого тока E(*i*=0) URh₃ в исследованном интервале концентраций HNO₃, подобно предыдущим ИМС, с ростом концентрации кислоты смещаются в положительную область. Однако в случае URh₃ это смещение носит более плавный характер, заметных «скачков» не наблюдается. В растворах 0,5; 6 и 8 моль/дм³ HNO₃ значения E(*i*=0) с точностью до погрешности совпадают со значениями, найденными для URu₃, что может говорить о значительном влиянии на потенциал электрода одних и тех же процессов.

Таблица 14 – Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃

[HNO ₃], моль/дм ³	E(<i>i</i> =0), мВ	<i>b</i> _а , мВ/дек.	<i>i</i> _о , мА/см ²	<i>v</i> _{хим} , мг/(см ² ·час)	E _{экстр} , мВ
0,5	+58±5	166	(4,0±0,4)·10 ⁻²	(5,3±0,5)·10 ⁻²	+1573
1	+269±8	157	(0,8±0,1)·10 ⁻²	(1,1±0,1)·10 ⁻²	+1604
2	+349±9	148	(1,2±0,1)·10 ⁻²	(1,5±0,1)·10 ⁻²	+1637
4	+625±5	87	(1,4±0,1)·10 ⁻²	(1,8±0,2)·10 ⁻²	+1667
6	+800±10	103	3,7±0,2	4,9±0,3	+1691
8	+832±7	127	6,7±0,4	8,9±0,5	+1702

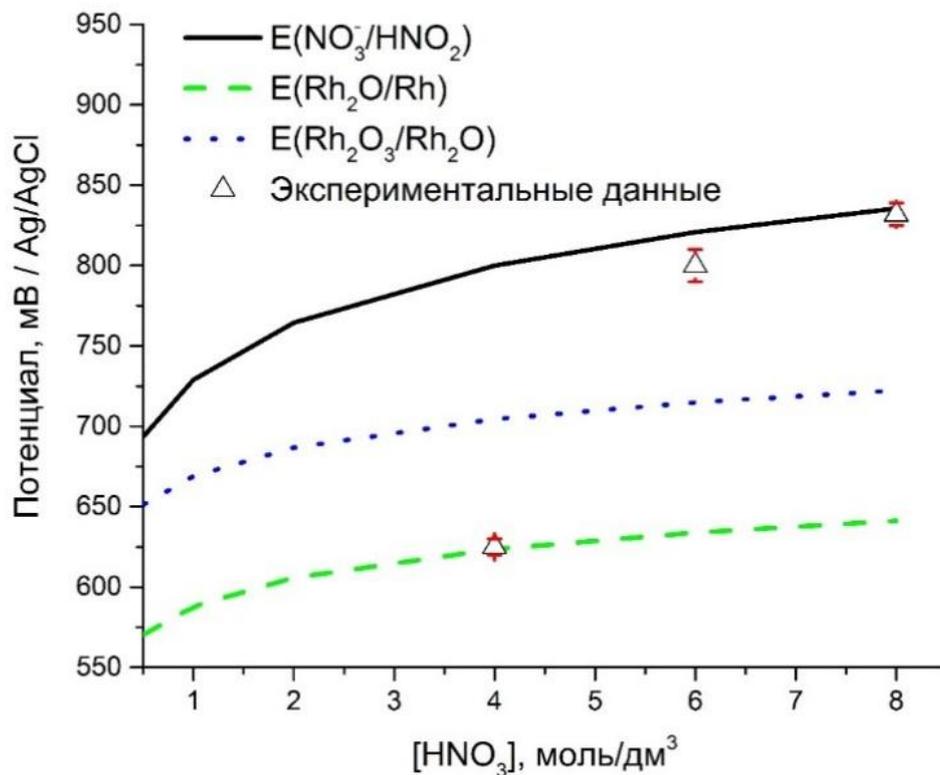
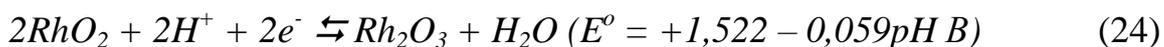
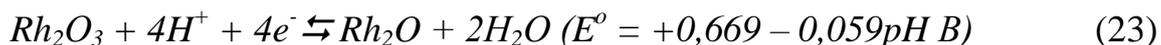
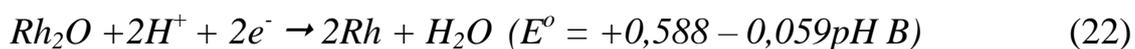


Рисунок 40 – Зависимость значений стандартного потенциала пар $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$, $\text{Rh}_2\text{O}/\text{Rh}$ и $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Rh}_2\text{O}$ от концентрации HNO_3 . Δ – значения $E(i=0)$ в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 (табл. 14)

На рис. 40 представлены расчетные кривые зависимостей значений потенциалов реакций (16, 22, 23) [104,105,111] от концентрации азотной кислоты, а также значения $E(i=0)$, полученные из экспериментальных данных в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 (табл. 14). Данный график отчетливо показывает, что в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 потенциалопределяющими являются процессы образования оксидных пленок родия. Так, в 4 моль/дм³ HNO_3 значение $E(i=0)$ с точностью до погрешности совпадает с потенциалом пары $\text{Rh}_2\text{O}/\text{Rh}$. В растворах 6 – 8 моль/дм³ HNO_3 , как и на URu_3 , значение $E(i=0)$ лежит в промежутке между потенциалами двух реакций, в данном случае (16) и (23). Также очевидно, что химическое растворение в данных электролитах невозможно, поскольку образующиеся оксидные пленки будут пассивировать поверхность ИМС.



Значения плотности тока обмена i и соответственно связанные с ними значения скоростей коррозии URh_3 имеют сложную зависимость от концентрации HNO_3 . Резко уменьшаясь при переходе от 0,5 к 1 моль/дм³ HNO_3 , значение i начинает возрастать по мере увеличения кислотности электролита. В области концентраций 0,5 – 2,0 моль/дм³ HNO_3 полученные для URh_3 значения i сравнимы с соответствующими значениями, наблюдающимися на электроде URu_3 . Однако «скачок» значения i и, как следствие, скорости коррозии, в случае URh_3 наблюдается при бóльшей концентрации азотной кислоты. Оцененная скорость коррозии URh_3 в 8 моль/дм³ HNO_3 равняется 8,9 мг/(см²·час), что более чем в 4 раза превышает соответствующее значение, найденное для URu_3 , но уступает почти в 2,5 раза значению, полученному для UPd_3 . Значение b_a имеет сложную зависимость от концентрации HNO_3 . Уменьшаясь с величины 166 мВ/дек. в 0,5 моль/дм³, проходя через минимум в 4 моль/дм³ (87 мВ/дек.), оно затем снова возрастает до 127 мВ/дек. в 8 моль/дм³ HNO_3 . Это говорит о сложном характере и большом количестве процессов, влияющих на равновесный потенциал. Во всех случаях коэффициент переноса заряда α далек от значения 0,5, что подтверждает сделанный ранее вывод о необратимом характере протекающих на электроде процессов.

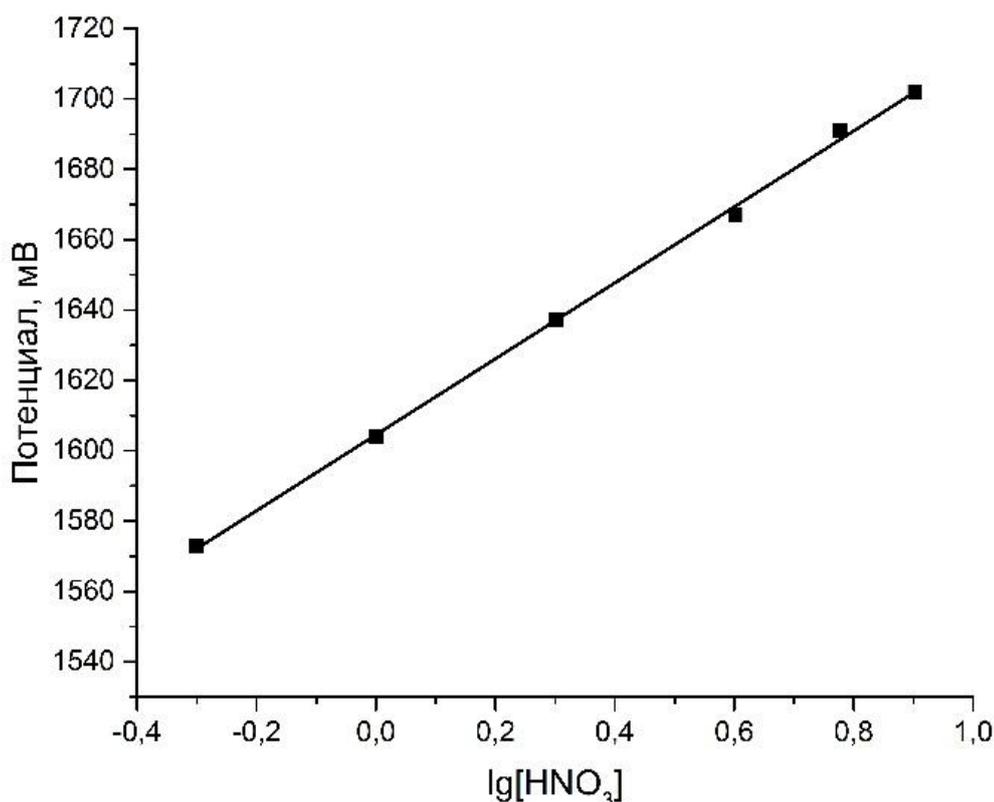


Рисунок 41 – Зависимость величины потенциала $E_{\text{экстр}}$ URh₃ от концентрации HNO₃ в полулогарифмических координатах

В области потенциалов $E > +1,5$ В, как и на электроде URu₃, на URh₃ наблюдается резкое увеличение анодной плотности тока. Значение $E_{\text{экстр}}$ возрастает вместе с концентрацией кислоты от величины +1573 мВ в 0,5 моль/дм³ до +1702 мВ в 8 моль/дм³ HNO₃. На Рис. 41 представлена зависимость значения $E_{\text{экстр}} - \lg[\text{HNO}_3]$. Как и в случае для URu₃ данная зависимость носит линейный характер. В то же время угол наклона кривой не кратен 59 (коэффициент в уравнении Нернста), что говорит о необратимом характере протекающих процессов и о том, что, возможно, помимо анодного окисления при этих потенциалах проходят другие химические процессы.

В ходе экспериментов при достижении потенциала $E_{\text{экстр}}$ на электроде URh₃ начиналось интенсивное газовыделение, очевидно, вызванное процессами электрохимического разложения воды. Похожая картина наблюдалась на URu₃, только при меньшем потенциале. Тем не менее,

выделяющийся кислород не способствует растворению URh_3 . Наоборот, при данных потенциалах по реакции (23) образуется оксид RhO_2 , обладающий даже меньшей растворимостью по сравнению с Rh_2O_3 [87].

Резюмируя собранные данные об электрохимических свойствах соединений UPd_3 , URu_3 и URh_3 , можно прийти к выводу, что основное влияние на растворимость ИМС оказывают именно свойства БМ. По всей видимости, методики, пригодные для растворения чистых БМ, будут пригодны для данных сплавов. Показано, что UPd_3 можно эффективно растворять в растворах азотной кислоты с концентрацией более 8 моль/дм³ без использования внешних источников тока. Оценочная скорость химического растворения в 8 моль/дм³ HNO_3 составляет 24 мг/(см²·час). Стоит учитывать, что палладий будет частично окисляться до плохорастворимого PdO , пассивируя при этом сплав. Так же по мере уменьшения в ходе растворения концентрации HNO_3 и, как следствие, окислительного потенциала среды стоит ожидать замедления скорости растворения. При падении окислительного потенциала среды ниже потенциала пары Pd^{2+}/Pd , растворяющийся палладий будет неспособен находиться в окисленном состоянии и будет обратно восстанавливаться на поверхности ИМС или в объеме раствора, концентрируясь тем самым в нерастворимых остатках.

Безрегентное химическое растворение URu_3 в азотной кислоте невозможно, однако соединение можно эффективно анодно растворять при потенциалах выше $E_{экстр}$ (табл. 12). С наибольшими скоростями анодное растворение URu_3 будет проходить в 4 моль/дм³ HNO_3 . В 8 моль/дм³ максимальная скорость растворения (при условии 100% выхода по току) при потенциале +1500 мВ / $Ag/AgCl$ оценивается в 309 мг/(см²·час).

Интерметаллическое соединение URh_3 устойчиво как к химическому, так и к анодному окислению. Образующиеся окислы родия формируют пассивную пленку на поверхности сплава, не давая ему растворяться. Более того, анодное окисление при потенциалах выше +1500 - +1700 мВ / $Ag/AgCl$,

по всей видимости, приведет лишь к увеличению устойчивости ИМС за счет образования RhO_2 , обладающего меньшей растворимостью в водных растворах по сравнению с Rh_2O_3 .

5.3. Растворение ИМС

5.3.1. Химическое растворение UPd_3

Исходя из электрохимических данных, использование электрохимических методик для растворения UPd_3 мы посчитали нецелесообразным. Эксперименты по химическому растворению, как и следовало ожидать, показали, что при концентрациях до 2 моль/дм³ HNO_3 видимые свидетельства взаимодействия ИМС с азотной кислотой отсутствовали, измеряемый с помощью иономера окислительный потенциал раствора со временем не менялся, изменение массы образца не происходило. Однако в 4 моль/дм³ азотной кислоте сплав начинал медленно растворяться, регистрировалось падение величины окислительного потенциала.

На рис. 42 показаны кинетические кривые накопления U(VI) в растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 , полученные путем обработки спектрофотометрических данных.

Как видно из графика, скорости процесса в 4 и 6 моль/дм³ кислоте приблизительно равны, в то время как в 8 моль/дм³ реакция идет заметно быстрее, более того, ускоряется со временем. Вероятно, это связано с повышением стационарной концентрации азотистой кислоты с увеличением концентрации HNO_3 вследствие уменьшения перенапряжения реакции ее образования из азотной кислоты (реакция Абея). Азотистая кислота является ключевым агентом в автокаталитическом процессе растворения и урана, и палладия. По всей видимости, именно высокой скоростью генерации HNO_2 объясняется ускорение накопления U(VI) в растворе в 8 моль/дм³ HNO_3 .

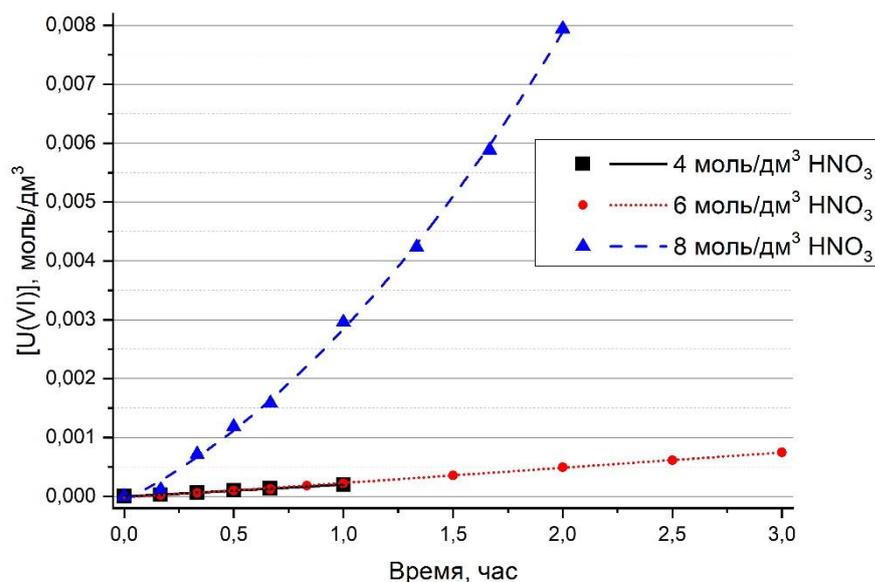


Рисунок 42 – Накопление урана в растворе в ходе растворения UPd₃ в 4 - 8 моль/дм³ HNO₃. Условия: T = 22±2⁰C, перемешивание механическое, S₀ = 1,08 - 1,29 см²; объем раствора – 25 см³

Таблица 15 – Материальный баланс растворения UPd₃ в азотной кислоте

[HNO ₃], моль/дм ³	Δm(U) в растворе, мг	Δm(Pd) в растворе, мг	Скорость выщелачивания урана, мг/(см ² ·час)		Соотношение [Pd]:[U] в растворе
			начальная	средняя	
4	1,19±0,02	0,21±0,01	0,89±0,03	0,93±0,01	0,40
6	4,44±0,06	2,05±0,07	0,99±0,03	1,15±0,02	1,04
8	47,2±0,7	60±2	9,40±0,90	21,9±0,3	2,88

В табл. 15 представлены данные материального баланса растворения UPd₃, вычисленные из спектрофотометрических данных. Начальная скорость выщелачивания урана определялась по касательной к кинетической кривой в точке t = 0, средняя – по углу наклона прямой соединяющей начало координат с точкой соответствующей конечной концентрации урана в растворе. Из таблицы видно, что разница между начальной и средней скоростью коррозии увеличивается с ростом концентрации HNO₃. Тот факт, что скорость, определенная по касательной к кривой в нулевой точке, во всех растворах является минимальной, свидетельствует о том, что процесс протекает с ускорением, по всей видимости, вследствие его

автокаталитического характера. Данные о соотношении концентраций урана и палладия в растворе показывают влияние концентрации азотной кислоты на скорость выщелачивания каждого из компонентов ИМС. При концентрациях 4 – 6 моль/дм³ HNO₃ уран, как более активный металл, переходит в раствор значительно быстрее палладия. Однако в 8 моль/дм³ кислоте растворение происходит практически эквимольно. Такое поведение подтверждает сделанный ранее вывод о том, что недостаточно высокое значение окислительного потенциала электролита приводит к восстановлению растворившегося палладия до металла либо окислению до состояния PdO. В таком случае в раствор переходит лишь часть высвобождающегося при растворении ИМС Pd. При увеличении концентрации HNO₃ до 8 моль/дм³, когда E(i=0) принимает значение близкое стандартному потенциалу пары Pd²⁺/Pd, палладий практически полностью переходит в раствор, не образуя пассивирующих пленок, в результате чего скорость растворения значительно увеличивается.

Стоит заметить, что значения скоростей растворения в 4 – 6 моль/дм³ кислоте мало соотносятся со значениями скорости коррозии, рассчитанными по электрохимическим характеристикам, в то время как в 8 моль/дм³ HNO₃ они совпадают в пределах погрешности (табл. 11). Это свидетельствует о сложном характере процессов, протекающих на электроде при потенциале коррозии, а также сильном влиянии на растворение кинетического фактора. Механизм реакции, соответствующей коррозии сплава, требует дальнейшего уточнения.

В ходе выполнения работ по государственному контракту от 28.09.2016 г. № Н.4х.44.9Б.16.109 [112] был проведен контрольный эксперимент по растворению интерметаллида UPd₃ в азотной кислоте. Условия эксперимента были выбраны в соответствии с технологией растворения СНУП ОЯТ [113] и программой [114], что предполагало растворение в 8 моль/дм³ HNO₃ в течение 6 часов при начальном соотношении масс твердого к жидкому Т:Ж = 1:4-6.

Практически эксперимент проводился следующим образом. Слиток ИМС цилиндрической формы (площадь поверхности 3 см²) массой 4,933 г помещался в коническую колбу, наполненную 25 см³ (Т:Ж ≈ 1:5) раствора 8 моль/дм³ HNO₃. Растворение проводили в течение 6 часов при комнатной температуре и механическом перемешивании, осуществляемом с помощью магнитной мешалки. Ниже приведены основные результаты эксперимента:

Убыль массы.....	1,603г (33,5%)
Средняя скорость растворения.....	276,2 мг/час
Конечные концентрации:	
[U(VI)].....	24,7 г/дм ³ (0,10 моль/дм ³)
[Pd(II)].....	37,42 г/дм ³ (0,35 моль/дм ³)
[NO ₃ ⁻].....	6,45 моль/дм ³

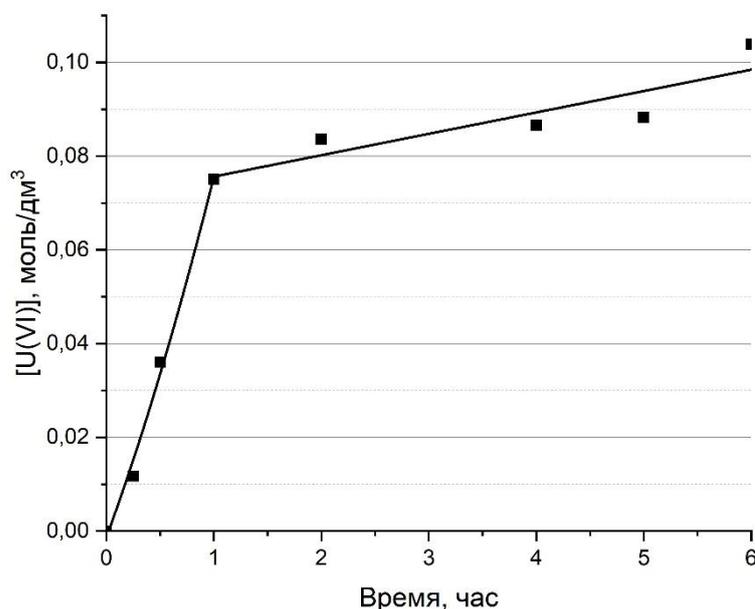


Рисунок 43— Накопление урана в растворе в ходе контрольного эксперимента. Условия: Т = 22±2⁰С, перемешивание механическое, [HNO₃] = 8 моль/дм³, Т:Ж ≈ 1:5, S₀ = 3 см²; объем раствора 25 см³

На рис. 43 представлена кинетическая кривая накопления $U(VI)$ в растворе, полученная в ходе данного эксперимента. Анализ данных показал, что в ходе контрольного эксперимента растворение UPd_3 происходило со значительно более высокими скоростями по сравнению с ранее описанным опытом. Здесь стоит отметить, что, поскольку во время данного эксперимента наблюдалось значительное изменение площади контакта образца с раствором s_0 , и оценить это изменение не представлялось возможным, величина средней скорости растворения приведена в единицах [мг/час], вследствие чего не подходит для сравнения. По этой причине вместо них использовали величины начальных скоростей процесса $v_{нач}$, получаемые из угла наклона касательной к кинетической кривой в нулевой точке, так как в данных точках точно известна величина s_0 . В результате математической обработки были получены следующие значения $v_{нач}$: 9,4 мг/(см²·час) во время первого опыта, 43 мг/(см²·час) в ходе контрольного эксперимента. Таким образом, увеличение площади контакта примерно в 3 раза приводило к увеличению $v_{нач}$ почти в 5 раз. Это свидетельствует, что величина s_0 имеет значительное влияние на механизм растворения UPd_3 . Кроме того, подобное поведение может быть следствием использования в последнем эксперименте более «свежего» образца. Дело в том, что во время первых опытов один и тот же образец подвергался последовательному растворению в 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 . После эксперимента в каждой из кислот свойства поверхности восстанавливали путем шлифовки/полировки. Есть вероятность, что полностью удалить оксидную пленку, образующуюся во время растворения ИМС, в ходе данной операции не удавалось, и ее присутствие в последующем эксперименте занижало реальную величину $v_{раст}$, характерную для данной среды. Также стоит отметить, что при контакте с 6 моль/дм³ и особенно с 8 моль/дм³ HNO_3 образец UPd_3 навсегда терял свой металлический блеск, восстановить который с помощью шлифовки не удавалось. Данный факт указывает на то, что процессы, протекавшие при

взаимодействии с данными растворами, затрагивали не только внешнюю поверхность сплава, но и его структуру.

Кинетика накопления $U(VI)$ в растворе (рис. 43) имеет сложный характер. В начальный период времени наблюдается быстрое, ускоряющееся со временем выщелачивание урана, однако через час этот процесс начинает заметно замедляться. Второй участок кривой достаточно плохо описывается линейной зависимостью. Таким образом, механизм выщелачивания урана включает в себя как минимум два процесса, протекающих с разными скоростями. Возможно, подобное поведение связано с кинетикой образования и свойствами оксидной пленки PdO , образование которой термодинамически возможно. В таком случае замедление скорости выщелачивания урана связано с образованием сплошной пленки PdO либо с приобретением ей критической толщины. В таких условиях процесс лимитируется диффузией через утолщающийся слой малорастворимого соединения. По мере роста оксидного слоя возможно достижение другой критической толщины, при которой под действием внутренних напряжений происходит механическое разрушение пленки, в результате чего происходит интенсификация растворения. Подобное явление может объяснить увеличение скорости выщелачивания урана, наблюдавшееся в конце эксперимента. Тем не менее, для определения точного механизма растворения UPd_3 в азотнокислых растворах требуется проведение целенаправленных кинетических исследований.

В процессе растворения поверхность UPd_3 обычно темнеет, в некоторых случаях наблюдается отделение от слитка небольших частичек/пластинок, которые, впрочем, быстро растворяются. Наблюдается окрашивание раствора. В зависимости от концентрации кислоты и времени эксперимента цвет меняется от светло-желтого до темно-коричневого. При контакте с 8 моль/дм³ HNO_3 полированный образец ИМС быстро теряет металлический блеск, становясь серым. По мере растворения заметно увеличивается шероховатость, интерметаллид покрывается заметными

трещинами, некоторые возможно проходят через весь объем образца, однако их наличие не приводит к механическому разрушению сплава. На рис. 44 представлены фотографии поверхности ИМС после растворения в 8 моль/дм³ HNO₃, сделанные с помощью оптического микроскопа (Рис. 44а) и СЭМ (рис. 44б). На данных изображениях отчетливо видна степень поражения UPd₃. Растворение идет не равномерно. Коррозия носит межкристаллитный и, возможно, питтинговый характер. Данные РСМА показали, что состав поверхности при растворении не меняется, соответствуя составу основной фазы ИМС. В результате проведенных опытов было экспериментально доказано, что UPd₃ может растворяться в азотнокислых растворах при концентрациях кислоты, превышающих 4 моль/дм³. Наибольшая эффективность растворения наблюдается в 8 моль/дм³ HNO₃. В данном случае процесс протекает практически эквимолярно и с наибольшими скоростями. Использование более концентрированных растворов ограничено риском приобретения процессом «взрывного» характера, как в случае металлического урана. Установлено, что растворение UPd₃ в азотнокислых растворах происходит по сложному механизму и в значительной мере зависит от таких параметров, как площадь поверхности контакта ИМС с раствором и ее морфология, концентрация HNO₃ и связанная с ней стационарная концентрация и скорость генерации азотистой кислоты, являющейся ключевым агентом, обеспечивающим автокаталитический характер процесса.

а)



б)

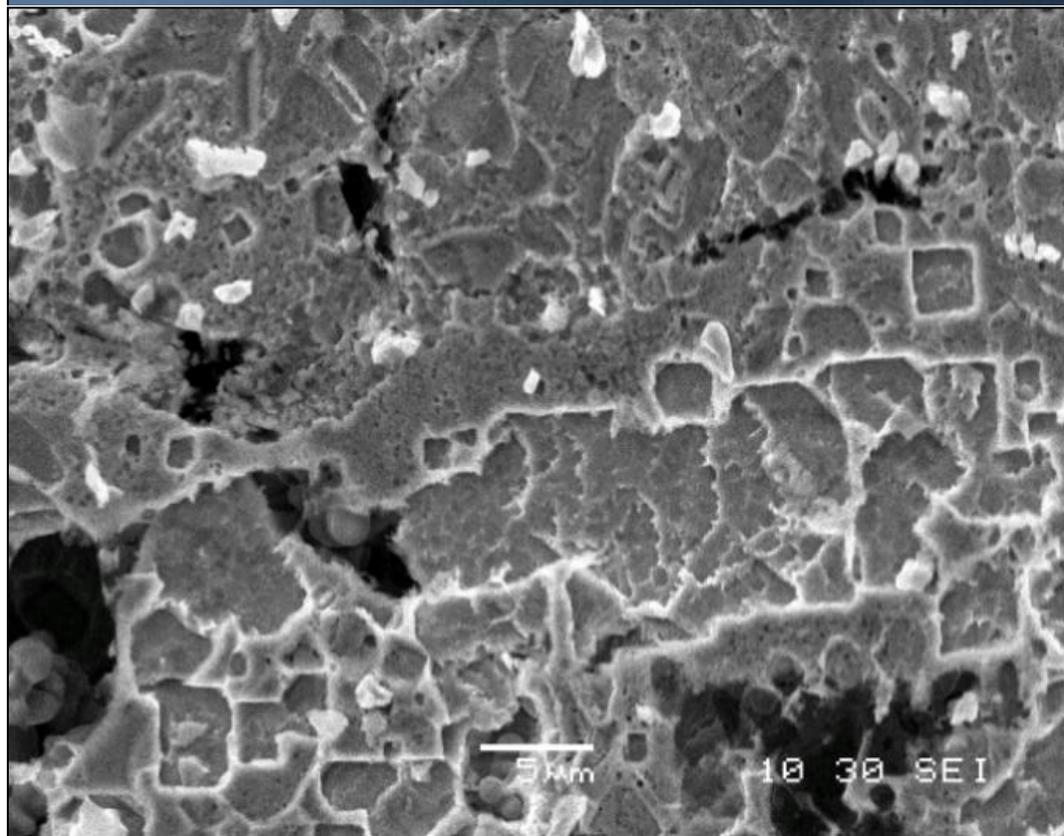


Рисунок 44 – Типичные изображения поверхности UPd_3 , полученные с помощью: а – оптического микроскопа, б – сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов

5.3.2. Электрохимическое растворение URu_3

Для подтверждения заключений, сделанных с использованием результатов измерений ЛВ, были проведены эксперименты по химическому растворению ИМС URu₃ в 2 – 8 моль/дм³ HNO₃. Как и следовало ожидать, никаких признаков растворения в ходе экспериментов не наблюдалось: масса слитка не изменялась, измерявшийся окислительный потенциал во время эксперимента оставался постоянным.

Электрохимическое растворение проводили методом гальваностатического электролиза (ГСЭ) при нескольких плотностях тока в растворах 0,5; 6 и 8 моль/дм³ HNO₃. На рис. 45 представлены зависимости потенциала от времени, полученные в ходе экспериментов. На графике отчетливо видно, что при плотностях тока до 96 мА/см² электрохимический потенциал системы практически не менялся, а его значение во всех случаях превышало значения потенциала E_{экстр} для URu₃. При более высоких плотностях тока (177 – 400 мА/см²) значение потенциала заметно колебалось, наиболее интенсивные колебания наблюдались в ходе ГСЭ в 8 моль/дм³ HNO₃ при плотности тока 400 мА/см². Поднимаясь до сильно положительных значений (до 3,5 В), потенциал электрода затем опускался до уровня 1,6-1,8 В, после снова начинал расти. После эксперимента было замечено, что образец был покрыт толстым слоем черного аморфного осадка, который, впрочем, легко стирался с поверхности листом бумаги. Небольшое количество этого осадка также обнаруживалось на дне электрохимической ячейки. Сильные колебания потенциала, по всей видимости, объясняются тем, что по мере образования и утолщения слоя осадка он начинал закрывать поверхность электрода, мешая тем самым доступу электролита к приэлектродному пространству. Однако из-за невысокой плотности и слабой адгезии этого слоя к поверхности процессы анодного окисления не прекращались, более того выделяющийся кислород обеспечивал периодический механический унос осадка, что приводило к обновлению

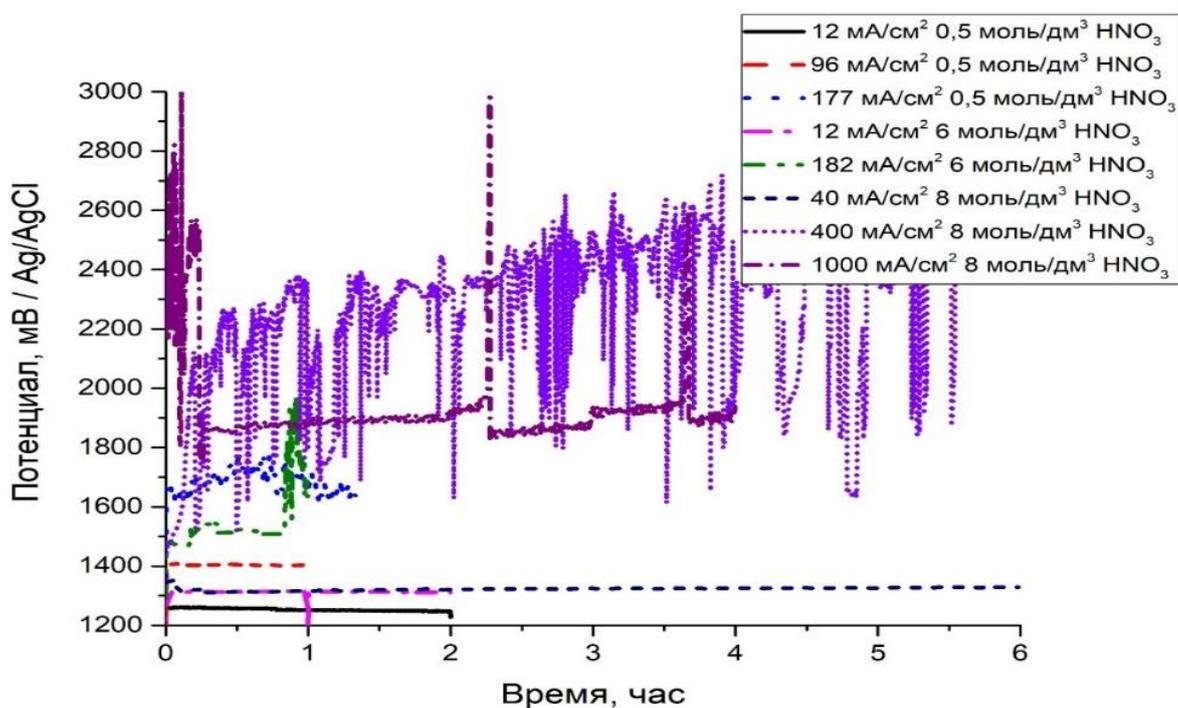


Рисунок 45 – Изменение потенциала электрода URu_3 в процессе ГСЭ при различных плотностях тока концентрациях HNO_3 . Условия регистрации: объем раствора – $10-20\text{ см}^3$, площадь контакта – $0,50-0,59\text{ см}^2$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$

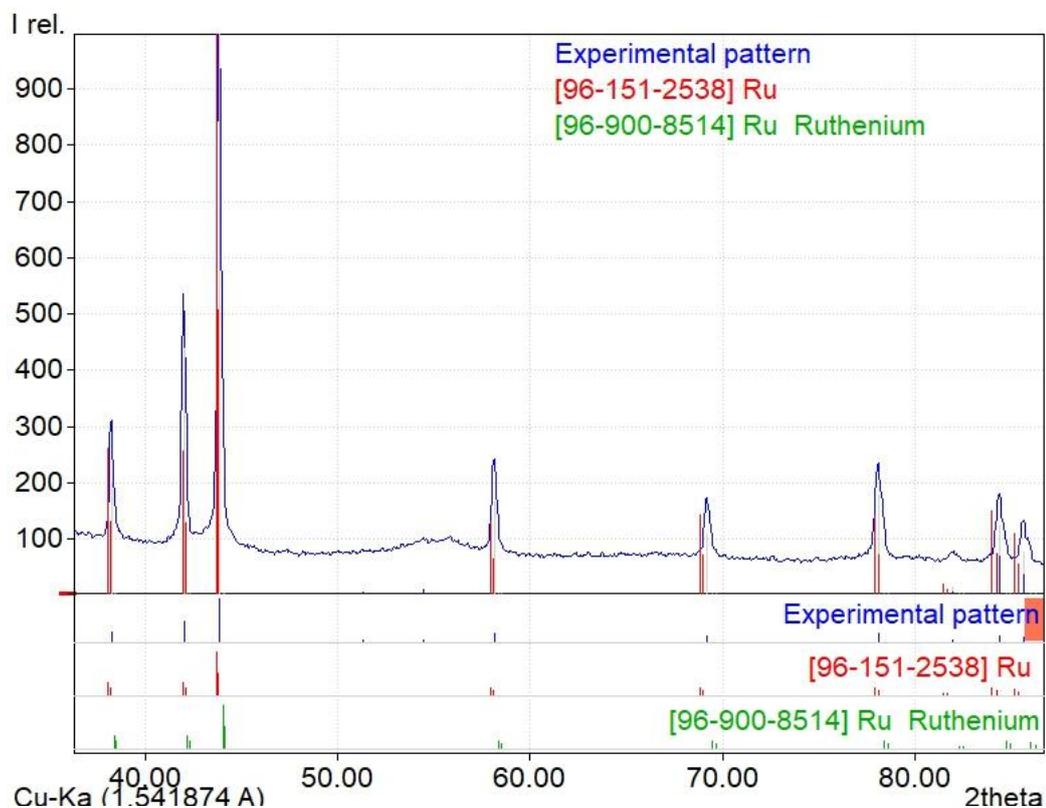


Рисунок 46 – Данные РФА осадков, образующихся в ходе ГСЭ.

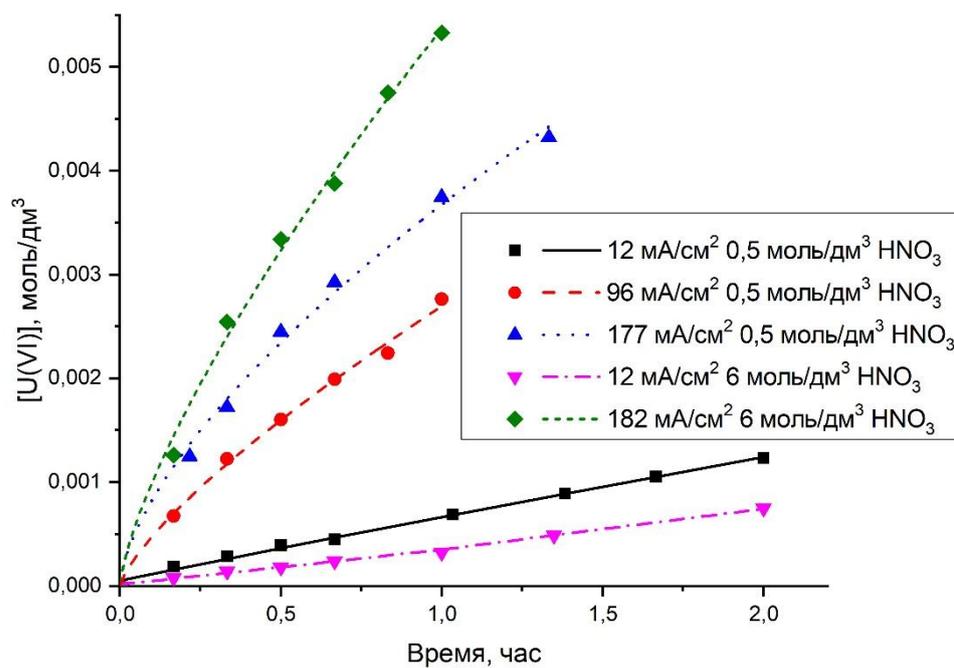
Условия регистрации: излучение CuK_α

поверхности и, как следствие, падению потенциала. Похожее поведение отмечалось и в других электролитах при плотностях тока $177 - 182 \text{ mA/cm}^2$, иными словами, во всех случаях, когда в ходе ГСЭ наблюдались колебания потенциала электрода.

Увеличение плотности тока до 1000 mA/cm^2 вопреки ожиданиям приводило к улучшению процесса растворения URu_3 в $8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$. Потенциал в ходе электролиза держался на относительно стабильном уровне $1,85 \pm 0,05 \text{ В}$. После электролиза поверхность электрода оставалась чистой, однако значительное количество осадка обнаружилось на дне электрохимической ячейки. По всей видимости, при данной плотности тока процесс выделения кислорода происходит настолько интенсивно, что выделяющийся газ просто «сдувает» осадок, не давая ему покрывать поверхность электрода. Однако оказалось, что при столь высокой плотности тока окислительные процессы идут и на держателе из Та – она покрывалась слоем оксида Ta_2O_5 , обладающим чрезвычайно низкой проводимостью электрического тока. В результате через 4 часа после начала электролиза пропал контакт между ИМС и держателем – эксперимент пришлось прекратить досрочно.

Осадки, образовавшиеся в ходе ГСЭ в $8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ при плотностях тока 400 и 1000 mA/cm^2 , были собраны, отмыты от остатков электролита и проанализированы методом РФА. Результаты (Рис. 46) оказались несколько неожиданными: осадок представлял собой не RuO_2 , который мог бы образоваться по реакции диспропорционирования соединений Ru(VI) или за счет механического уноса оксидной пленки, образующейся в ходе электролиза и не успевающей полностью окисляться до RuO_4 , а чистый металлический рутений. Можно предложить несколько объяснений подобному явлению. Возможно, что при электрохимическом растворении уран переходит в раствор в виде U(IV) , а затем доокисляется в объеме раствора за счет восстановления соединений рутения. Также возможно, что

а)



б)

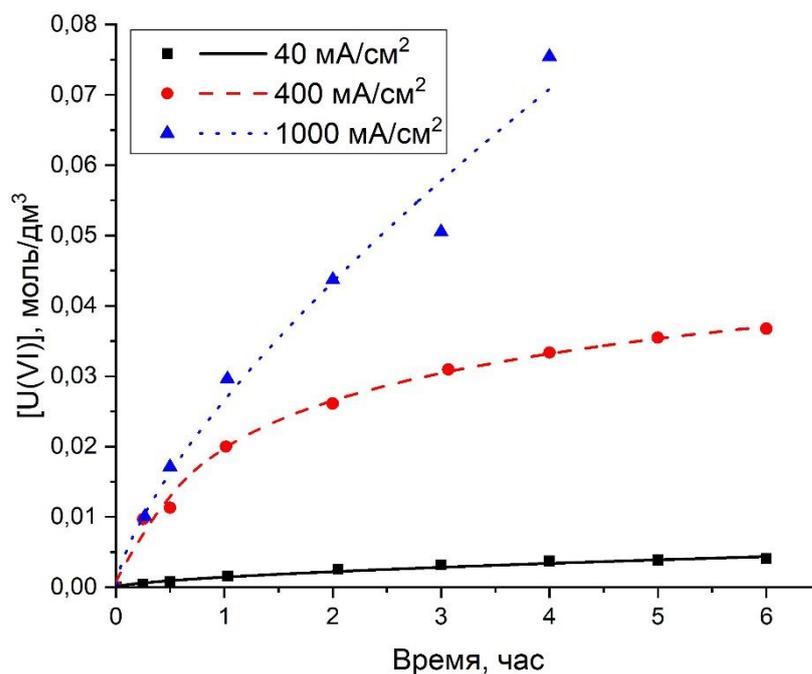


Рисунок 47 – Накопление U(VI) в электролите в процессе ГСЭ при различных плотностях тока в растворах: а – 0,5 и 6 моль/дм³ HNO₃, объем 10 см³; б – 8 моль/дм³ HNO₃, объем 20 см³. Условия регистрации: площадь контакта – 0,50-0,59 см², T = 22±2°C

некоторая часть Ru, высвобождающаяся при окислении ИМС, не успевая окислиться, механически уносится с поверхности электрода.

Данные по кинетике накопления в растворе $[U(VI)]$ (рис. 47) свидетельствуют о том, что в целом скорость растворения сплава в большей мере определяется скорее плотностью тока, при которой происходит электролиз, нежели концентрацией азотной кислоты в электролите. При плотностях тока, не превышающих 40 mA/cm^2 , кинетика накопления $U(VI)$ может быть описана линейной зависимостью. При увеличении плотности анодного тока до $96\text{-}400 \text{ mA/cm}^2$ в ходе ГСЭ наблюдается замедление скорости выщелачивания со временем, кинетика отклоняется от линейной зависимости. По всей видимости, это связано с образованием и утолщением пассивной пленки RuO_2 , а также металлического рутения, вследствие чего затрудняется доступ реагентов в приэлектродную область. Наибольшее торможение процесса выщелачивания урана наблюдается в $8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ при плотности тока 400 mA/cm^2 , когда образование и накопление аморфного осадка на поверхности происходит наиболее выражено. Дальнейшее увеличение плотности тока до 1000 mA/cm^2 (Рис. 47б) приводит к тому, что при электрохимическом растворении в $8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ торможение процесса значительно уменьшается. Как и относительная стабильность потенциала в ходе ГСЭ, подобное поведение, по-видимому, объясняется уносом большей части пассивирующих агентов с поверхности электрода образующимся кислородом. Полученные данные позволяют сделать несколько важных выводов:

- при относительно высоких плотностях тока (не менее 96 mA/cm^2) часть Ru, не окисляясь или же обратно восстанавливаясь на поверхности электрода, образует фазу металлического Ru;
- образование и накопление в приэлектродном пространстве этой фазы обуславливает падение скорости растворения ИМС при данных плотностях тока;

- образующийся осадок металлического Ru обладает слабой адгезией к поверхности электрода, вероятно, между частицами даже отсутствует электрический контакт, что может объяснить их устойчивость к анодному окислению;
- регулярное обновление поверхности электрода за счет механического воздействия может способствовать интенсификации выщелачивания урана;
- как бы ни был организован процесс растворения при данных плотностях тока, часть Ru будет переходить в нерастворимые осадки. Вопрос о том, будет ли при этом увлекаться делящийся материал и в каком количестве, пока остается открытым.

Таблица 16 – Основные характеристики процесса растворения сплава URu₃ методом ГСЭ

[HNO ₃], моль/дм ³	Плотность тока, мА/см ²	Максимальная скорость выщелачивания урана, мг/(см ² час)	Выход по току (U), %	Выход по току (Ru), %	Соотношение U:Ru при растворении
0,5	12	2,5	70,9	57,4	1:2,4
	96	17	43,4	49,8	1:3,4
	177	24	25,9	32,0	1:3,7
6	12	1,5	41,7	60,9	1:4,4
	182	35	42,6	42,4	1:3,0
8	40	14,4	55,2	45,1	1:2,5
	400	152	52,6	49,8	1:2,8
	1000	248	61,9	71,3	1:3,5

В табл. 16 представлены некоторые характеристики проведенных электролитических процессов растворения. Важно заметить, что все данные величины носят скорее качественный характер, так как были рассчитаны с серьезными допущениями и не учитывают специфику процесса в каждом конкретном случае. Величина максимальной скорости выщелачивания урана высчитывалась по касательной к полученной кривой (рис. 47) в нулевой точке. Выход по току рассчитывали для реакции, предполагающей окисление

рутения до Ru(VIII), однако, говоря об электрохимическом растворении данного элемента, важно принимать во внимание, что этот процесс происходит также благодаря образованию соединений Ru(IV) и Ru(III). Поскольку после экспериментов концентрацию Ru в растворе измерить не удалось по причине их неустойчивости во времени, для расчета величин выхода по току и соотношения U:Ru масса БМ определялась, исходя из данных по убыли массы образца в ходе эксперимента и конечной концентрации урана в растворе. Данный способ вычисления не учитывает того, что в ходе эксперимента масса образца не только уменьшается за счет растворения, но и может увеличиваться за счет поглощения кислорода в ходе процесса образования пассивной пленки RuO₂.

Несмотря на оценочный характер, полученные данные подтверждают сделанное ранее заключение о том, что скорость выщелачивания урана в большей степени зависит от плотности тока. Однако концентрация азотной кислоты оказывает влияние на некоторые параметры электрохимического растворения сплава. Так, наибольший выход по току для урана наблюдался при плотности тока 12 мА/см² в растворе 0,5 моль/дм³ HNO₃. Увеличение плотности тока приводило к плавному уменьшению значения данного параметра. В растворах 6 моль/дм³ HNO₃ наблюдалась обратная зависимость – выход по току слабо возрастал с увеличением плотности тока. В 8 моль/дм³ кислоте выход урана имел сложную зависимость от величины *i*: наименьшее значение было получено при 400 мА/см², наибольшее – при 1000 мА/см². Даже с учетом всех допущений, сделанных при оценке выхода по току рутения, полученные величины свидетельствуют о том, что в 8 моль/дм³ HNO₃ Ru значительно легче подвергается анодному окислению, нежели при других концентрациях азотной кислоты. Эффективность его анодного окисления в данном электролите возрастает с увеличением плотности тока, при других концентрациях HNO₃ наблюдается обратный эффект. Соотношение элементов при растворении близко к эквимольному, тем не менее, нетрудно заметить, что во многих исследованных случаях количество

растворившегося рутения превышало количество урана. Возможно, это связано с тем, что выделяющийся кислород способствует окислению пленки RuO_2 , но в то же время мешает доступу в приэлектродную область реагентов, необходимых для перевода урана в раствор. Также на выщелачивание урана могло влиять уменьшение концентрации азотистой кислоты в электролите вследствие ее анодного окисления.

В ходе экспериментов в зависимости от условий наблюдалось газообразование на поверхности сплава и образование осадка по поверхности электрода или на дне электрохимической ячейки. В 8 моль/дм³ HNO_3 было установлено, что осадок, образующийся в ходе ГСЭ при плотности тока 1000 мА/см², представляет собой металлический рутений. При других условиях возможно также наличие частиц $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В процессе ГСЭ в 0,5 и 6 моль/дм³ HNO_3 поверхность полярографического стенда, на котором производились измерения, покрывалась черным налетом, что свидетельствует об образовании летучего соединения RuO_4 . Поверхность сплава, контактировавшая с электролитом, чернела, очевидно, покрываясь слоем RuO_2 . Спектрофотометрирование раствора сразу после электролиза показало нечеткий пик, который мог свидетельствовать о наличии в электролите растворимых соединений Ru(IV) , однако данные растворы оказались неустойчивыми, при хранении в пластиковой посуде через день стенки сосудов и крышки покрывались черным налетом, а рутений в растворе больше не обнаруживался. В 8 моль/дм³ HNO_3 образующиеся растворы при хранении в стеклянной посуде проявляли большую устойчивость во времени, однако со временем и в них отмечалось образование черного осадка, пластиковая пробка покрывалась черным начелетом.

В табл. 17 сведены основные результаты проведенных опытов по электрохимическому растворению URu_3 в 8 моль/дм³ HNO_3 с целью оценить пригодность данного метода для доизвлечения делящегося материала из ИМС в условиях ПЯТЦ ОДЭК [112,113].

Таблица 17 – Основные результаты экспериментов по анодному растворению URu₃ в 8 моль/дм³ HNO₃. Условия эксперимента: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, T = 22±2°C

Плотность тока, мА/см ²	40	400	1000
Убыль массы, г	0,040	0,412	0,904
Выход по току, %	49,5	51,0	67,2
Средняя скорость растворения ИМС, мг/(см ² ·час)	13,3	137,3	452,0

Представленные данные показывают высокую эффективность анодного окисления URu₃. Средняя скорость растворения сплава в 8 моль/дм³ HNO₃ при плотности тока 1000 мА/см² достигает 452,0 мг/(см²·час), а выход по току превышает 65 %. Здесь стоит заметить, что убыль массы в данном случае может быть вызвана механическим уносом металлического рутения, не подвергающегося анодному окислению. Также возможно, что реальное окисление сплава происходит до меньших степеней окисления, нежели принято для расчета по закону Фарадея. Как следствие, реальный выход по току может быть меньшим по сравнению с приведенным в табл. 17. Тем не менее, приведенные данные позволяют говорить о том, что эффективность растворения URu₃ возрастает с увеличением плотности анодного тока. В ходе электролиза наблюдается уменьшение концентрации азотной кислоты, однако оно слабо коррелирует с количеством растворившегося вещества и, по всей видимости, определяется необходимостью доокисления продуктов электролиза, а не участием в электродных процессах.

а)



б)

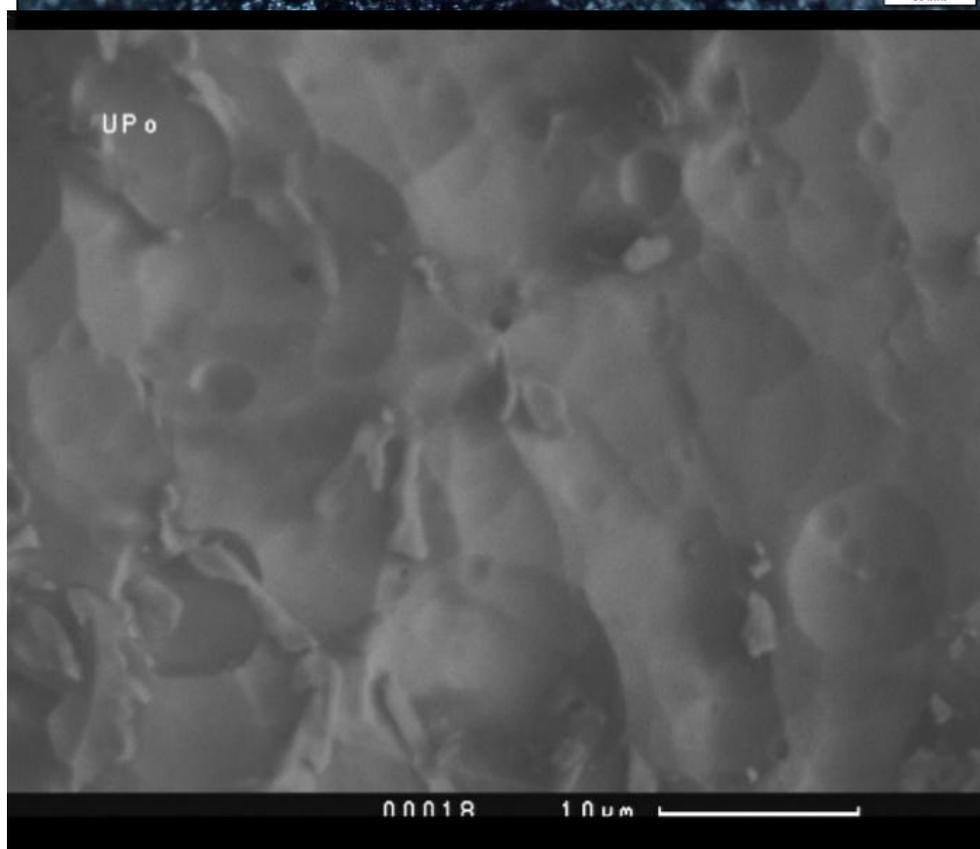


Рисунок 48 – Типичные изображения поверхности URu_3 , полученные с помощью: а – оптического микроскопа, б – сканирующего электронного микроскопа в режиме отраженных электронов

На рис. 48 представлены фотографии поверхности сплава после ГСЭ при 1000 mA/cm^2 , сделанные с помощью оптического микроскопа и СЭМ. На фотографиях, сделанных с помощью металлографического микроскопа, видно, что сплав имеет зернистую структуру, элементы которой покрыты черной пленкой. В целом она остается неизменной по мере растворения. Данные СЭМ показали, что на поверхности имелись «кратеры» диаметром от 1 до 10 мкм, очевидно являющиеся центрами реакции выделения кислорода, однако общая структура сплава оставалась монолитной. Результаты РСМА свидетельствовали о том, что при электролизе состав поверхности не претерпевает значительных изменений. Это говорит о том, что электрохимическое растворение URu_3 проходит равномерно и в целом эквимолярно.

5.3.3. Эксперименты по растворению URh_3

Из результатов электрохимических измерений было очевидно, что соединение URh_3 не будет растворяться ни химически, ни путем анодного окисления. Для подтверждения сделанных выводов были проведены следующие опыты.

Слиток ИМС цилиндрической формы (площадь поверхности $3,5 \text{ cm}^2$) массой $6,054 \text{ г}$ помещался в коническую колбу, наполненную 25 cm^3 раствора $8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$. Растворение проводили в течение 6 часов. В ходе эксперимента измерялся окислительный потенциал среды с помощью прибора pH-/Ion Meter 692 (Metrohm, Швейцария). Результаты показали полное отсутствие растворимости ИМС: окислительный потенциал среды не менялся, в отбираемых пробах обнаружить уран не удалось.

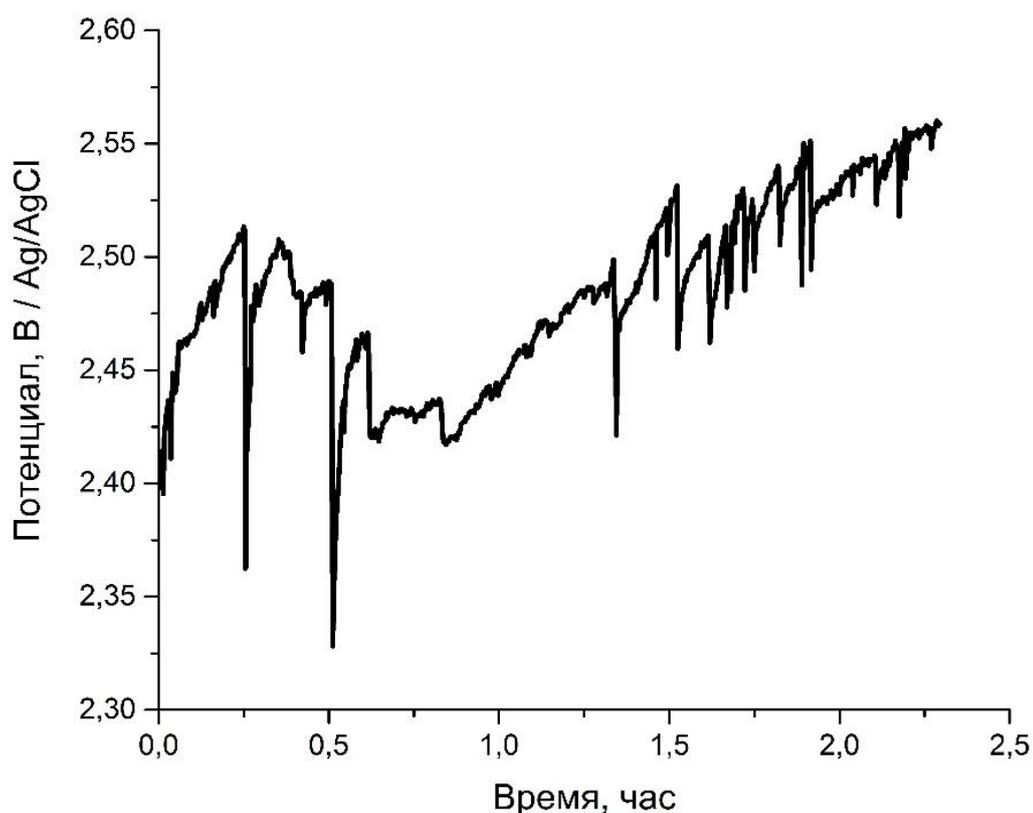


Рисунок 49– Данные хронопотенциометрии, полученные на электроде URh₃.

Условия регистрации: [HNO₃] = 8 моль/дм³, плотность тока – 400 мА/см²,
 площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, T = 22±2°С

Электрохимическое растворение проводилось при плотности тока 400 мА/см². Экспериментальные данные представлены на рис. 49. В ходе эксперимента потенциал держался на уровне 2,5±0,1 В. В это время на рабочем и вспомогательном электроде наблюдалось активное газовыделение, говорящее о протекающих процессах разложения воды. При этом, в отличие от URu₃, окрашивание раствора не наблюдалось. В отбираемых пробах следы урана обнаружить не удалось, что говорит о том, что растворение ИМС не происходило. Через 2,5 часа после начала продолжение эксперимента было признано нецелесообразным.

Исходя из полученных данных, можно прийти к выводу о том, что для растворения исследуемых ИМС будут пригодны способы, используемые для

растворения чистых БМ. Таким образом, для выделения урана из URh_3 можно использовать такие способы, как сплавление с щелочами или инверсивные электрохимические методики [87,89,90]. Также перспективным может оказаться легирование ИМС более активным элементом, например, палладием.

Высокая устойчивость URu_3 и особенно URh_3 по отношению к азотной кислоте позволяют сделать вывод о том, что образование данных фаз будет способствовать удержанию части делящегося материала в нерастворимых остатках как при непосредственном растворении СНУП ОЯТ в азотной кислоте, так и при гидрометаллургическом переделе анодного шлама электрорафинирования. Стоит также отметить, что на поведение интерметаллических фаз в ходе переработки облученного топлива помимо свойств конкретных соединений немаловажное значение имеют такие параметры, как дисперсность и присутствие в указанных фазах примесных элементов. При отсутствии данных о фазовом составе реального облученного топлива оценить влияние данных факторов на поведение исследованных ИМС в процессе переработки не представляется возможным.

Поскольку образование ИМС типа UMe_3 ($Me = Rh, Ru, Pd$) характерно не только для нитридного, но и для других видов топлива, например: карбидного, металлического, в некоторых случаях оксидного [13,16,20,115] – полученные в настоящей работе данные могут найти применение при осуществлении многих перспективных видов ядерного топливного цикла.

Выводы

1. Разработанные в работе подходы позволили синтезировать образцы интерметаллических соединений PuPd_3 , URu_3 , URh_3 , UPd_3 и изготовить из них электроды, благодаря чему стало возможным проведение электрохимических измерений и получение данных об электрохимических свойствах данных соединений в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ и азотнокислых растворах.

2. Количественное растворение PuPd_3 в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ имеет место в области перепассивации сплава при потенциалах, близких к условному стандартному потенциалу $E^*_{\text{Pd(II)/Pd}} = +636 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$. В области потенциалов ниже потенциала перепассивации в электролит переходит преимущественно плутоний, его выщелачивание из интерметаллической фазы определяется диффузией через утолщающийся слой Pd. Обогащение сплава палладием в ходе электролиза может способствовать удержанию части плутония в анодном шламе.

3. Поведение интерметаллических соединений типа UMe_3 ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Pd}$) в азотнокислых растворах определяется преимущественно свойствами благородных металлов. Растворение интерметаллидов происходит в условиях, обеспечивающих переход в раствор благородных металлов:

а) Интерметаллид UPd_3 растворим в HNO_3 при концентрации кислоты более 4 моль/дм^3 , наибольшая эффективность растворения достигается при концентрации 8 моль/дм^3 , когда потенциал нулевого тока близок к потенциалу $E^0_{\text{Pd(II)/Pd}} = +779 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$;

б) Интерметаллид URu_3 проявляет высокую химическую устойчивость в азотной кислоте. Растворение сплава возможно при использовании сильных окислителей или путем анодного окисления при потенциалах, превышающих $+1200 - +1300 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$;

с) Интерметаллид URh_3 в азотнокислых растворах проявляет устойчивость как к химическому, так и анодному окислению.

4. Полученные в ходе работы данные и выводы могут быть использованы при разработке технологии обращения как со СНУП ОЯТ, так и с другими видами облученного топлива, обладающими низким кислородным потенциалом (карбидное, металлическое).

Список литературы

- 1 Spent fuel reprocessing Options // IAEA, 2008, 144 p.
- 2 Uranium 2005: Resources, Production and Demand // A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency, 2005, 390p.
- 3 Kim T.K., Grandy C., Hill R.N. «Carbide and Nitride Fuels for Advanced Burner Reactor» / A Report at International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR09) - Challenges and Opportunities, December 7 - 11, 2009, Japan, 19 p.
- 4 Ринейский А.А. «Сравнение технико-экономических характеристик современных тепловых и быстрых реакторов» // Атомная энергия, т. 53, № 6, 1982, с. 360–367.
- 5 Бекман И.Н. «Радиохимия. Курс лекций» / М.: Изд. МГУ, 2006, 568с.
- 6 Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. «Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: Учебное пособие для вузов» / М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006, 576с.
- 7 Suzuki Y., Ogawa T., Arai Y., Mukaiyama T. «Recent progress of research on nitride fuel cycle in JAERI» // Proceedings of the 5th International information exchange meeting on actinide and fission product partitioning and transmutation, 1999, pp. 213-221.
- 8 Сайт Nuclear Data Center, Japan Atomic Energy Agency [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://wwwndc.jaea.go.jp/cgi-bin/FPYfig>.
- 9 Imoto S. «Chemical state of fission products in irradiated UO₂» // Journal of Nuclear Materials, v. 140, 1986, p. 19-27.
- 10 Bush R.P. «Recovery of platinum group metals from high level radioactive waste. Possibilities of separation and use re-evaluated» // Platinum Metals Reviews, v. 35, № 4, 1991, pp. 202-208.

11 «Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes» / International Atomic Energy Agency: Technical reports series, v. 308, 1989, 41p.

12 Penneman R.A., Haire R.G., Lloyd M.N. «Actinide Separation» // Eds J. D. Navratil, W. W. Shultz, ASC Symp. Ser, 1980, v. 117, pp. 571-581.

13 Kleykamp H., Paschoal J.O., Pejsa R., Thümmeler F. «Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO₂-ZrO₂-MoO₂ Systems» // Journal of Nuclear Materials, v. 130, 1985, pp. 426-433.

14 Kleykamp H. «The chemical state of the fission products in oxide fuels» // Journal of Nuclear Materials, v. 131, 1985, pp. 221-433.

15 Kleykamp H. «The composition of residues from the dissolution of irradiated LWR fuels in nitric acid» // Proceedings of the conference RECORD-87, Paris, 23-27 August 1987, v. 2, pp. 583-586.

16 Arai Y., Iwai T., Ohmichi T. «Chemical state of fission products in irradiated uranium carbide fuel» // Journal of Nuclear Materials, v. 151, 1987, pp. 63-71.

17 Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. «Термодинамический анализ химического и фазового составов облученного быстрыми нейтронами уран-плутониевого нитрида в зависимости от температуры и выгорания» // Материаловедение, № 1, 2009, с. 2-7.

18 Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. «Влияние продуктов деления на химический и фазовый составы уран-плутониевого карбонитрида в зависимости от выгорания» // Материаловедение, № 7, 2007, с. 11-13.

19 Bramman J. I., Sharpe R. M., Thom D., Yates G. «Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels» // Journal of Nuclear Materials, v. 25, 1968, pp. 201-215.

20 Kleykamp H., Pejsa R. «X-ray diffraction studies on irradiated nuclear fuels» // Journal of Nuclear Materials, v. 124, 1984, pp. 56-63.

21 Holleck H., Kleykamp H. «Zur konstitution und thermodynamik im system uran-ruthenium-kohlenstoff» // Journal of Nuclear Materials, v. 35, 1970, pp. 158-166.

22 Holleck H., Kleykamp H. «Phasengleichgewichte und thermodynamische untersuchungen im system uran-rhodium-kohlenstoff» // Journal of Nuclear Materials, v. 45, 1972/73, pp. 47-54.

23 Benedict U., Giacchetti G., Matzke H., Richter K., Sari C., Schmidt H. E. «Study of Uranium-Plutonium Carbide-Based Fuel Simulating High Burnup» // Nuclear Technology, v. 35, № 1, 1977, pp. 154-161.

24 Arai Y., Maeda A., Shiozawa K., Ohmichi T. «Chemical forms of solid fission products in the irradiated uranium-plutonium mixed nitride fuel» // Journal of Nuclear Materials, v. 210, 1994, pp. 161-163.

25, Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. «Термодинамическое моделирование фазового состава смешанного уран-плутониевого мононитрида с примесью кислорода при облучении до выгорания 140 ГВт · сут/т и температуре 900—1400 К» // Атомная энергия, 2015, т.118, вып.1, с. 24-19.

26 Булатов Г.С., Гедговд К.Н. , Масленников А.Г. , Любимов Д.Ю. «Влияние примеси углерода в облученном смешанном нитриде урана и плутония на фазовый состав при β – распаде продуктов деления» // Радиохимия, 2017, т. 59, № 1, с. 50-52.

27 Чоппин Г., Ридберг Я. «Ядерная химия. Основы теории и применения, сокр. пер. с англ» / М.: Энергоатомиздат, 1984, 304с.

28 Несмеянов А.Н. «Радиохимия» / М.: Химия, 1978, 560 с.

29 Miura S, Kamiya M, Miyachi S, Koyama T, Ogumo S, Shimada T, Mori Y, Enokida Y. «Direct Extraction of Uranium and Plutonium from Irradiated MOX

Fuel by SuperDIREX Process» // Proceedings of GLOBAL 2005, Japan, 2005, Paper № 341.

30 Самсонов М.Д., Шадрин А.Ю., Шафиков Д.Н., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. «Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии» // Радиохимия, 2011, т. 53, № 2, с. 97-106.

31 Driggs, F. H., Ulliendahl W. C. «Preparation of Metal Powders by Electrolysis of Fused Salts. I. Ductile Uranium» // Industrial and Engineering Chemistry, v. 22, № 5, 1930, p. 516-519.

32 Marzano C., Noland R.A. «The Electrolytic Refining of Uranium» / U.S. AEC Report ANL-5102, Argonne National Laboratory, 1953.

33 Blumenthal B. «Melting of High Purity Uranium» / U.S. AEC Report ANL-5019, Argonne National Laboratory, 1952, 56 p.

34 M. Kolodney «Preparation of the First Electrolytic Plutonium and of Uranium from Fused Chlorides» // Journal of the Electrochemical Society, v.129, №11, 1982, p. 2438-2442.

35 Brodsky M.B., Carlson B.G.F. «Electrodeposition of Plutonium and Uranium from Molten Salt Solutions of the Di-Chlorides» // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 24, № 12, 1962, p. 1675-1681.

36 Baker R.D., Leary J.D. «Recent Developments in Plutonium Processing in the United States» // Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, v. 17, 1958, p. 356-360.

37 Mullins, L.J., Leary J.A., Maraman A.N. «Plutonium Electrorefining» // Industrial and Engineering Chemistry, Process Design Develop. v. 2, 1963, p. 20-24

38 Niedrach L.W., Glamm A.W. «Electrorefining for Removing Fission Products from Uranium Fuels» // Industrial and Engineering Chemistry», v. 48, № 6, 1955, p. 977-981.

39 Niedrach L.W., Glamm A.W. «Electrorefining of Uranium - A New Approach» / U.S. AEC Report KAPL-1154, Knolls Atomic Power Laboratory, 1954, 29 p.

40 Niedrach L.W., Glamm A.C., Fountain G.R. «The Behavior of Representative Fission Products and Plutonium In the KAPL Electrorefining Process and a Review of the Status of the Process» / U.S. AEC Report KAPL-1692, Knolls Atomic Power Laboratory, 1957, 36 p.

41 Leary J.A., Benz R., Bowersox D.F., Bjorklund C.W., Johnson K.W.R., Maraman W.J., Mullins L.J. Reavis J.G. «Pyrometallurgical Purification of Plutonium Reactor Fuels» / A Report prepared for the Second U.N. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Switzerland, 1958, 14 p.

42 Till C.E., Chang Y.L. «Plentiful energy—the story of the integral fast reactor» / Charles E. Till and Yoon Il Chang, 2011, 391 p.

43 Burris L., Steunenberg R.K., Miller W.E. «The Application of Electrorefining for Recovery and Purification of Fuel Discharged from the Integral Rast Reactor» / A Report for presentation at the Annual AIChE Meeting, Miami, US, 1986, 35p.

44 Taylor R. «Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel (Woodhead Publishing Series in Energy)» / Woodhead Publishing, 2015, 658 p.

45 Скиба О.В., Кислый В.А., Савочкин Ю.П., Вавилов С.К. «Пироэлектрoхимические процессы в топливном цикле реакторов на быстрых нейтронах» / Димитровград: ГНЦ НИИАР, 2012, 347 с.

46 Satoh T., Nishihara K., Hayashi H., Kurata M., Arai Y. «Development of the process flow diagram of the pyrochemical reprocessing of spent nitride fuel for ADS» // Proceedings of 11th OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. San Francisco, 2010.

47 Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.Л., Устинов О.А., Волк В.И.,

Веселов С.Н., Ишунин В.С. «РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300» // Радиохимия, т. 58, № 3, 2016, с. 234–241.

48 Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Иванов В.Б., Волк В.И., Шаталов В.В. «Химико-технологические вопросы замыкания цикла с реакторами на быстрых нейтронах» // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы, № 1(76), 2014, с. 69-80.

49 Shadrin A.Yu., Mochalov Yu., Dvoeglazov K.N., Kascheev V.A. Reprocessing of Fast Reactors Mixed U-Pu Used Nuclear Fuel in Russian Federation: Studies and Industrial Test // Speech on International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17), 26 – 29 June 2017, Yekaterinburg, Russian Federation.

50 Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Kascheyev V.A., Vidanov V.L., Volk V.I., Veselov S.N., Zilberman B.Ya., Ryabkov D.V. «Hydrometallurgical reprocessing of BREST-OD-300 mixed uranium-plutonium nuclear fuel» // Procedia Chemistry, v. 21, 2016, p. 148-155.

51 Okamoto H. «Pd-U (Palladium-Uranium)» // Journal of Phase Equilibria, v. 13, № 2, 1992, p. 222-223.

52 Okamoto H. «Ru-U (Ruthenium-Uranium)» // Journal of Phase Equilibria, v. 33, № 6, 2012, p. 499.

53 Park J.J. «Reaction of uranium and the platinide elements. II. The Uranium-Rhodium System» // Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, v. 72A, № 1, 1968, p. 11-17.

54 Catterall J.A., Grogan J.D., Pleasance R.J. // Journal of the Institute of Metals, v. 85, 1956, pp. 63-67.

55 Pells G.P. // Journal of the Institute of Metals, v. 92, 1963, pp. 416-418.

56 Terekhov G.I., Sinyakova S.I., Vedernikov M.V., Ivanov O.S. // in O.S. Ivanov (Ed.), Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Thorium and Uranium, Jerusalem, 1972, pp. 118-122.

57 Kleykamp H., Kang S.G. «The constitution of the uranium-palladium and uranium-rhodium-palladium systems» // Zeitschrift fuer Metallkunde, v. 82, № 7, 1991, p. 544-552.

58 Kleykamp H. «Thermodynamics of the uranium-platinum metals systems» // Pure & Appl. Chem., v. 62, No. 10, 1991, pp. 1401-1408.

59 E.M. Cramer, J.B. Bergin. Plutonium microstructures Part II. Binary and Ternary Alloys. / Report LLNL UCRL – 53174-2, December 1983, 171 p.

60 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 3 / Под общ. ред. Лякишев Н.П. – М.: Машиностроение, 2001, 872 с.

61 Cordfunke E.H.P., Muis R.P., Wijbenga G., Burriel R., Zainel H., To M., Westrum. E.F.Jr. «Thermodynamics of uranium intermetallic compounds. I. Heat capacity of URu_3 and URh_3 from 5 to 850 K» // J. Chem. Thermodynamics, 1985, v.17, pp. 1035-1044.

62 Cordfunke E.H.P., Muis R.P., Wijbenga G., Burriel R., Zainel H., To M., Westrum. E.F.Jr. «Thermodynamics of uranium intermetallic compounds. I. Heat capacity of UPd_3 from 5 to 850 K» // The Journal of Chemical Thermodynamics, 1988, v.20, pp. 815-823.

63 Wijbenga G. «The enthalpy of formation of UPd_3 by fluorine bomb calorimetry» // The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 14, 1982, p. 483-493.

64 Wijbenga G., Cordfunke E.H.P. «Determination of standard Gibbs energies of formation of URh_3 and URu_3 by solid-state e.m.f. measurements» // The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 14, 1982, p. 409-417.

65 Naraine M.G., Bell H.B. « Thermodynamic and phase behaviour in the U-Rh-C system» // Journal of Nuclear Materials, v. 50, i.1, 1974, p. 83-90.

66 Wijbenga G. Thermochemical investigations on intermetallic UMe_3 compounds (Me=Ru,Rh,Pd) / Thesis Amsterdam University, October 1981, 201 p.

67 Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M., Westrum E.F.Jr. Recent thermochemical research on reactor materials and fission products // Journal of Nuclear Materials, v. 167, 1989, pp. 205-212.

68 Edwards J.G., Starzynski J.S., Peterson D.E.» Sublimation thermodynamics of the URu_3 compound» // J. Chem. Phys., 1980, v.73, pp. 908-912.

69 Kurosaki K., Kobayashi H., Uno M., Yamanak Sh. «Thermal conductivities of uranium intermetallic compounds» // Journal of Nuclear Science and Technology, v. 3, 2002, pp. 811-814.

70 Beneš O., Jardin R., Konings R.J.M., Colineau E., Wastin F., Magnani N. «The high-temperature heat capacity of $ThPd_3$ and UPd_3 » // The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 41, 2009, pp. 560–563.

71 Prasad R., Dash Smruti, Parida S.C., Singh Ziley, Venugopal V. «Gibbs energy of formation of $UPd_3(s)$ » // Journal of Nuclear Materials, v. 277, No. 1, 2000, pp. 45–48.

72 Prasad R., Sayi Y.S., Radhakrishna J., Yadav C.S., Shankaran P.S., Chhapru G.C. «Standard molar Gibbs free energy of formation of $URh_3(s)$ » // Journal of Alloys and Compounds, v. 199, 1993, pp. 141-143.

73 Prasad R., Sayi Y.S., Sood D.D. «Standard molar Gibbs free energy of formation of $URu_3(s)$ » // Journal of Alloys and Compounds, v. 184, No. 2, 1992, pp. 329-335.

74 Novák P., Salvetr P., Kříž J., Marek I., Kubatík T.F // Proceedings of 3rd International Conference on Chemical Technology, Czech Republic, 2015, pp. 225-229.

75 Inoue T., Koyama T., Kinoshita K., Ougier M., Malmbeck R., Glatz J-P. «Reprocessing of metallic fuel» / Report CRIEPI – JRC ITU, Contract N: FIKW-CT-2000-00049, Project N : FIS5-1999-00199, October 2003, 20 p.

76 Барабошкин А.Н. «Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей» / Ч.: «Наука», 1993, 57 с.

77 Laue C.A., Gates-Anderson D., Fitch T.E. «Dissolution of metallic uranium and its alloys. Part I. Review of analytical and process-scale metallic uranium dissolution» // J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, Vol. 261, No. 3, p. 709-717.

78 Laue C.A., Gates-Anderson D., Fitch T.E. «Dissolution of metallic uranium and its alloys. Part II. Screening study results: Identification of an effective non-thermal uranium dissolution method» // J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, Vol. 262, No. 2, p. 517-524.

79 Похитонов Ю.А., Романовский В.Н. «Палладий в отработавшем топливе АЭС. Есть ли перспективы выделения и использования?» // Радиохимия, 2005, Т. 47, № 1, с. 3-14.

80 Purans J, Fourest B, Cannes C, Sladkov V, David F, Venault L, Lecomte M. «Structural Investigation of Pd(II) in Concentrated Nitric and Perchloric Acid Solutions by XAFS» // J Phys Chem B., 2005, v. 109, p. 11074 – 11082.

81 Звягинцев О.Е., Колбин Н.И., Рябов А.Н., Автократова Т.Д., Горюнов А.А. «Химия рутения» / М. Наука, 1965, 300 с.

82 Горюнов А.А., Рябов А.Н. «Новый способ растворения рутения» // Журнал неорганической химии, 1965, № 12, с. 2596-2601.

83 Большаков К.А., Сеницын М.М., Борбат В.Ф., Борисов В.В. «К вопросу о поведении рутения в сернокислых растворах» // Радиохимия, т. 11, № 1, с. 107-109.

84 Перетрухин В.Ф., Масленников А.Г., Цивадзе А.Ю. и др. «Коррозия урана и его сплавов с низким содержанием Zr, Nb и Ru в водных растворах» // Защита металлов, 2008, т. 44, № 3, с. 1-21.

85 Kleykamp H. «Kinetik der Auflösung Metallischer Spaltproductausscheidungen in Salpetersäure» / in: Jahrestagung Kerntechnik, Deutsches Atomforum e.V., München 21.-23. Mai, 1985 Tagungsbericht, 1985, p.329-332.

86 Maslennikov A. «Electrochemistry of actinides and selected fission products in the head end of spent fuel reprocessing» // Procedia Chemistry, 2012, v. 7C, p. 41-46.

87 Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. «Аналитическая химия платиновых металлов» / Из серии Аналитическая химия элементов. М. Наука, 1972, 323 с.

88 Каданер Л., Дик Т. «Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы» // Журнал прикладной химии, 1962, т. XXXV, вып. 1, с. 196 – 197.

89 Juodkazis K., Stalnionis G., Sebeika B., Sukienė V., Savickaja I. «EQCM Study of Rhodium Anodic Dissolution in Sulfuric Acid» // Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 38, No. 11, 2002, pp. 1157–1162.

90 Klemm S.O. et al. «Time and potential resolved dissolution analysis of rhodium using a microelectrochemical flow cell coupled to an ICP-MS» // Journal of Electroanalytical Chemistry v. 677–680, 2012, pp. 50–55.

91 Osipenko A., Maershin A., Smolensky A., Novoselova A., Kormilitsyn M., Vyckov A. Electrochemical behavior of Cm(III) in fused 3LiCl-2KCl eutectic melts. // J. Electroanal. Chem., 2011, v. 651, No. 1, p. 67-71.

92 Новоселова А.В. Электрохимия соединений лантаноидов и термодинамика окислительно-восстановительных реакций в расплавленных хлоридах. / Дисс. докт. хим. наук, ФГБУН ИВТ УрО РАН, Екатеринбург, 2013, 249 с.

93 В.Ф. Лукьянов, С.Б. Саввин, И.В. Никольская. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III. // Ж. анал. химии, 1960, т. XV, № 3, с. 311-314.

94 Масленников А.Г., Гедговд К.Н., Булатов Г.С., Заварзин С.В., Штатный И.Г., Бессонов А.А., Осипенко А.Г., Савинков Ю.В., Маершин А.А. «Определение влияния температуры и степени выгорания на химический и фазовый составы облученного нитридного топлива. Разработка методов приготовления и физикохимические характеристики интерметаллических соединений URu₃, UPd₃, PuRu₃ и PuPd₃» / Технический отчет х/д НИР ИФХЭ РАН – ОАО ГНЦ НИИАР № 44-12 от 12 июня 2012 г. 51 с.

95 Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2nd ed.// Wiley, 2001, 833p.

96 Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах.// Челябинск: Металлургия, 1993, 232с.

97 Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law // Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics), v. 43, i. 6, 1991, pp. 3161-3164.

98 Shiraia Osamu, Yamanaa Hajimu, Arai Yasuo. Electrochemical behavior of actinides and actinide nitrides in LiCl–KCl eutectic melts // Journal of Alloys and Compounds, v. 408, 2006, pp. 1267–1273.

99 Schmid G., Lobeck M.A. Das Verhalten von salpetriger Säure und Salpetersäure an der rotierenden Scheibenelektrode. I. HNO₂ in schwefelsauren Lösungen ohne HNO₃-Zusatz.// Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., v. 73, No.2, p. 188-199.

100 Schmid G., Lobeck M.A., Keiser H. Das Verhalten von salpetriger Säure und Salpetersäure an der rotierenden Scheibenelektrode II. Quantitativer Ansatz zum Verständnis der sogenannten “verkehrten Rührabhängigkeit” des Elektrodenstroms. // Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 1970, v. 74 No. 10, p. 1035-1041.

101 Rutten O. W. J. S., Sandwijk A. Van, Weert G. Van. The electrochemical reduction of nitrate in acidic nitrate solutions. // J. Appl. Electrochem., 1999, v. 29, No. 1 p. 87-92.

102 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. / М., 1983, 238 с.

103 Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. «Анодное растворение и селективная коррозия сплавов» / Воронеж: ИПЦ Воронежского государственного университета, 1988, 205 с.

104 Под редакцией Никольского Б.П. «Справочник химика» /Л.: Издательство «Химия», 1965. Т. 3. – 1008с.

105 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition Edited by Lide D.R. / CRC Press, Boca Raton, FL, 2005, 2712 p.

106 Maslennikov A. Electrochemistry of actinides and selected fission products in the head end of spent nuclear fuel reprocessing // Procedia Chemistry, v. 7, 2012, pp. 39-44.

107 Maslennikov A., David F., Fourest B., Masson M., Peretroukhine V. Electrochemical dissolution of simulated “white inclusions”. Linear voltammetry of Mo, Re, Ru metals and their alloys in the solutions of nitric acid. // Radiochimica Acta, 2003, v. 91, No. 7, p. 419-425.

108 Kotz R., Lewerenz H.J., Stucki S. XPS studies of oxygen evolution on Ru and RuO₂ anodes. // J. Electrochem. Soc. 1983, v.130, No. 4, p. 825-829.

109 Печерский М.М., Городецкий В.В., Бюэнэ Н.Я., Лосев В.В. Электрохимические и коррозионные свойства диоксида рутения и их влияние на коррозионное поведение TiO₂ – RuO₂ в хлоридных растворах. // Электрохимия, 1986, т.22, № 5, с. 615-617.

110 Kotz R., Stucki S. In-situ identification of RuO₄ as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media.// J. Electroanal. Chem., 1984, v. 172, p. 211-219.

111 Pourbaix M.J.N., Muyllder J. Van, Zoubov N. de. Electrochemical Properties of the Platinum Metals // *Platinum Metals Rev.*, v. 3. i. 3, 1959, pp. 100-106.

112 Разработка и экспериментальное обоснование отдельных операций переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах. Этап 2016 года. Отчет по НИОКР (заключительный) / М.: ВНИИХТ, 2016г. – Научн. рук: А.В. Ананьев, исполнители: М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов, С.В. Заварзин и др., 442с.

113 Исходные данные для разработки ТЗ на МП ОЯТ и обращения с РАО (МП) ПЯТЦ ОДЭК в части разделов «Требования к технологическим решениям МП» и «Требования к системе обращения с РАО» // М.: ЧУ ИТЦП «ПРОРЫВ», Т.1, 2016, 384 с.

114 Программа научно-исследовательской работы по разработке способа растворения интерметаллидов урана с платиноидами // М.: Частное учреждение ИТЦП «ПРОРЫВ», 2016, 10 с.

115 Yang R.L., Olander D.R. Behavior of Metallic Inclusions in Uranium Dioxide // *Nuclear Technology*, v. 54, i. 2, 1981, pp. 223-233.