

Термодинамические свойства уран-алюминиевых сплавов

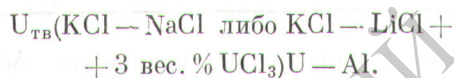
В. А. ЛЕБЕДЕВ, В. И. САЛЬНИКОВ, И. Ф. НИЧКОВ, С. П. РАСПОШИН

УДК 536.7+669.715.822

Сплавы урана с алюминием находят применение в современных реакторах. Для количественного описания различного рода взаимодействий с участием этих сплавов необходимо располагать их надежными термодинамическими характеристиками. В работе [1] по разности теплот растворения препаратов UAl_2 , UAl_3 , UAl_4 и соответствующих смесей компонентов определены теплоты образования уран-алюминиевых соединений ($-\Delta H_{298}^\circ$), которые оказались равными соответственно $22,3 \pm 2,4$; $25,2 \pm 2,2$; $31,2 \pm 3,1$ ккал/моль, что хорошо согласуется с результатами низкотемпературных калориметрических измерений [2]. Однако данные работы [2], полученные путем измерений э. д. с. между ураном и его твердыми алюминиевыми сплавами, заметно отличаются от результатов калориметрических измерений.

Ниже излагаются результаты определения методом э. д. с. термодинамических характеристик жидких уран-алюминиевых растворов и соединений UAl_4 ; UAl_3 ; UAl_2 , а также температурной зависимости растворимости урана в расплавленном алюминии.

Экспериментальная часть. В работе измеряли э. д. с. гальванических элементов:



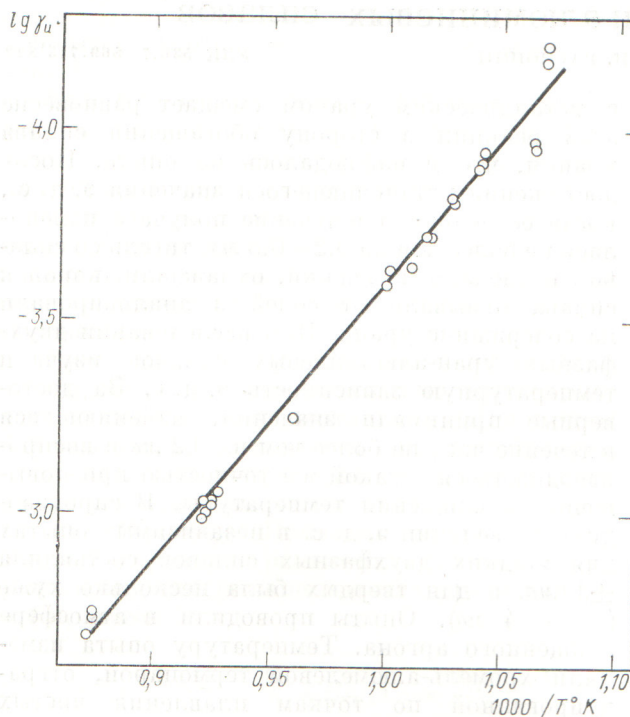
Ионы потенциалопределяющего элемента вводили в расплав предварительно обезвоженных хлоридов щелочных металлов анодным растворением урана. Сплавы требуемого состава готовили непосредственно в ячейке сплавлением точных навесок алюминия (99,97%) и тонкоизмельченной, свободной от окисной пленки стружки металлического урана (99,6%). Сплавы помещали в небольшие тигли из окиси бериллия. Токоподводы к сплаву и урану были выполнены из тантала, что исключало возможное искажение экспериментальных данных из-за появления термо-э. д. с. Устройство ячейки описано в работе [3]. Э. д. с. измеряли с помощью высокоомного потенциометра. При исследовании растворов урана в алюминии равновесие в каждом опыте изучали лишь при одной температуре, поскольку было замечено, что состав сплава изменяется в зависимости от времени, видимо, за счет реакции $Al + U^{3+} \rightarrow U(Al) + Al^{3+}$. Контакт расплава

с металлическим ураном смещает равновесие этой реакции в сторону обогащения сплава ураном, что и наблюдалось на опыте. После достижения установившегося значения э. д. с., когда ее величина в течение получаса изменялась не более чем на 0,2—0,3 мв, тигель со сплавом извлекали из ячейки, охлаждали, королек сплава отмывали от солей и анализировали на содержание урана. При исследовании двухфазных уран-алюминиевых сплавов изучали температурную зависимость э. д. с. За достоверные принимали значения, изменяющиеся в течение часа не более чем на 0,2 мв и воспроизводившиеся с такой же точностью при повышении и снижении температуры. Воспроизводимость величин э. д. с. в независимых опытах для жидких двухфазных сплавов составляла ± 1 мв, а для твердых была несколько хуже ($\sim 3 - 4$ мв). Опыты проводили в атмосфере очищенного аргона. Температуру опыта измеряли хромель-алюмелевой термопарой, отградуированной по точкам плавления чистых металлов, и поддерживали электронным регулятором постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Результаты опытов и их обсуждение. Результаты измерения э. д. с. между ураном и его жидкими растворами в алюминии при различных температурах приведены в табл. 1. В изученном интервале температур устойчиво несколько модификаций урана. В качестве стандартного состояния выбран γ -уран. Для температур,

Коэффициент активности урана в алюминиевых растворах (стандартное состояние — γ -уран) Таблица 1

| T°, K | E, мв | | α_U | $\gamma_U \cdot 10^4$ |
|-------|---------------------|------------------------------|------------|-----------------------|
| | данные эксперимента | относительно γ -урана | | |
| 934 | 377,2 | 379,0 | 0,0145 | 0,66 |
| 934 | 370,7 | 372,5 | 0,0156 | 0,60 |
| 958 | 383,0 | 384,4 | 0,0076 | 1,1 |
| 959 | 354,6 | 356,0 | 0,0157 | 1,2 |
| 961 | 353,6 | 355,0 | 0,0205 | 1,3 |
| 980 | 370,3 | 371,3 | 0,0100 | 1,9 |
| 980 | 358,8 | 359,8 | 0,0155 | 1,9 |
| 1077 | 365,8 | 365,8 | 0,0083 | 8,8 |
| 1080 | 347,7 | 347,7 | 0,0140 | 9,7 |
| 1085 | 336,3 | 336,3 | 0,0199 | 10 |
| 1144 | 336,0 | 336,0 | 0,0200 | 18 |
| 1147 | 322,3 | 322,3 | 0,0275 | 20 |



Р и с. 1. Температурная зависимость коэффициентов активности у-урана в алюминиевых растворах.

при которых устойчивы α- или β-уран, вводили поправку ΔE:

$$-\Delta E = (RT/zF) \ln a^\circ,$$

где a° — активность урана относительно γ-урана. Ее рассчитывали по известной методике [4], зная теплоты и температуры полиморфных превращений урана [5]. Значения ΔE для 750, 700, 650 и 600° С соответственно равны 0,4; 1,2; 2,2; 3,5 мв. Их прибавляли к экспериментально полученному значению э. д. с., т. е. находили э. д. с. сплавов относительно γ-урана. По найденным значениям э. д. с., измеренной температуре и результатам анализа рассчитывали коэффициент активности урана в алюминиевых растворах, используя известные соотношения [3].

Для изученных растворов характерны значительные отрицательные отклонения активности урана от закона Рауля, уменьшающиеся с повышением температуры. Величина γ_U с точностью ± 10% остается постоянной во всем изученном диапазоне концентраций при каждой температуре. Температурная зависимость коэффициента активности урана показана на рис. 1. Результаты опытов в координа-

тах $\lg \gamma_U - 1000/T^\circ \text{K}$ удовлетворительно укладываются на прямую линию, уравнение которой, рассчитанное методом наименьших квадратов, имеет вид

$$\lg \gamma_U = 3,672 - \frac{7266}{T} \pm 0,051. \quad (1)$$

Отсюда находили избыточные парциальные термодинамические величины для урана в алюминиевых растворах [6]. Получены следующие значения:

$$\Delta \bar{G}_U^{\text{изб}}, 1000^\circ \text{K} = -16,4 \pm 0,23 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом};$$

$$\Delta \bar{H}_U = -33,2 \pm 0,7 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом};$$

$$\Delta \bar{S}_U^{\text{изб}} = -16,8 \pm 0,7 \text{ э. е./г} \cdot \text{атом}.$$

Поскольку активность урана в растворах подчиняется закону Генри, то активность алюминия — закону Рауля. Изменение же интегральных избыточных величин (табл. 2)

Термодинамические характеристики образования растворов из жидкого алюминия и γ-урана при 1000° К Таблица 2

| x_U | a_U | a_{Al} | $-\Delta H,$ ккал/г·атом | $-\Delta S^{\text{изб}},$ э. е./г·атом | $-\Delta G^{\text{изб}},$ ккал/г·атом |
|-------|----------------------|----------|-----------------------------|---|--|
| 0,005 | $1,27 \cdot 10^{-6}$ | 0,995 | 166 | 84 | 82 |
| 0,01 | $2,54 \cdot 10^{-6}$ | 0,99 | 332 | 168 | 164 |

может быть найдено из уравнения $\Delta G^{\text{изб}} = x_U \cdot \Delta \bar{G}_U^{\text{изб}}$.

Растворение урана в жидком алюминии сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Так, при образовании 1 г·атом раствора, содержащего 1 ат. % урана, выделяется 332 кал тепла, что достаточно для разогрева реакционной смеси в калориметре от 1000 до 1047° К (атомная теплоемкость жидкого алюминия согласно работе [7] равна 7,0 кал/г × ат. % град).

Э. д. с. между ураном и его алюминиевыми сплавами были измерены также для различных двухфазных областей диаграммы состояния системы уран — алюминий [8]. Экспериментальные данные пересчитаны с учетом выбора в качестве стандартного состояния γ-урана и приведены на рис. 2. Здесь же для сравнения показаны результаты работы [2]. Для сплавов, содержащих 25—40 вес. % урана (см. рис. 2), наблюдается несколько прямолинейных участков с изломами при 730 и 640° С, которые связаны с изменением фазового состава образцов.

Данные работы [2] хорошо согласуются с полученными результатами для твердофазных областей составов. В табл. 3 приведены значения коэффициентов уравнений температурной зависимости э. д. с., полученные обработкой экспериментальных данных и данных работы [2] при помощи метода наименьших квадратов, а также результаты расчета по этим коэффициентам [4] парциальных термодинамических величин для урана в сплавах.

Величина эндотермического эффекта реакции $UAl_4 \rightarrow UAl_3 + Al$, по данным настоящей работы, составляет $2,9 \pm 1,6$ ккал/моль, что хорошо подтверждает величину $4,0 \pm 0,4$ ккал/моль, определенную калориметрически [2]. Видно, что парциальные термодинамические величины для урана в сплавах зависят не только от фазового состава сплавов, но и от агрегатного состояния фаз. Так, образование соединения UAl_4 из γ -урана и жидкого алюминия сопровождается уменьшением парциальной энтальпии урана на $41,5 \pm 0,8$ ккал/г \times \times атом и его энтропии на $17,8 \pm 0,8$ э. е./г \cdot атом. Если учесть изменение соответствующих функций при затвердевании 4 г атомов алюминия ($\Delta H = -10,0$ ккал; $\Delta S = -10,72$ э. е. [7]), то получим значения $-31,5 \pm 0,8$ ккал/г \cdot атом и $-7,1 \pm 0,8$ э. е./г \cdot атом, которые соответствуют изменению термодинамических функций урана в процессе образования соединения UAl_4 из γ -урана и твердого алюминия и удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями $\Delta \bar{H}_U$ и $\Delta \bar{S}_U$ для этой области составов ($-29,1 \pm 2,3$ ккал/г \cdot атом; $-4,1 \pm 2,8$ э. е./г \cdot атом). Термодинамические характеристики, полученные по измерениям э. д. с. между ураном и его жидкими двухфазными алюминиевыми сплавами, лучше воспроизводятся и, по-видимому, более надежны.

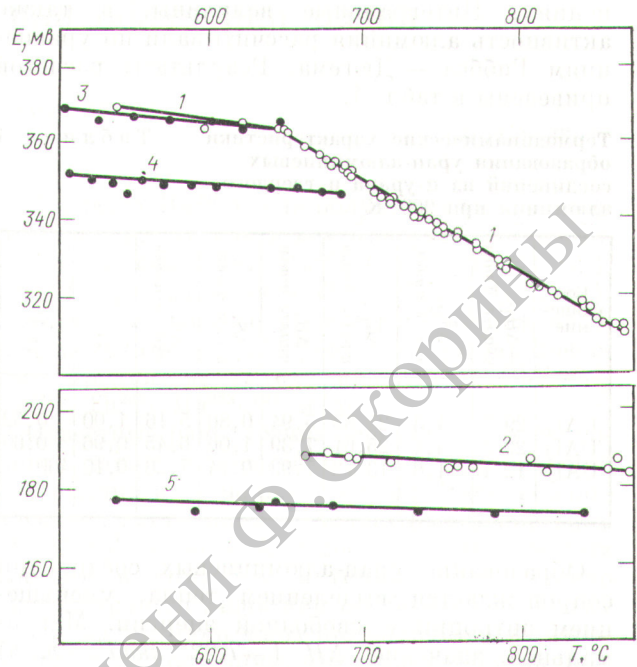


Рис. 2. Температурная зависимость э. д. с. между γ -ураном и его алюминиевыми сплавами. Содержание урана в сплавах, вес. %: 1 — 25 \pm 40; 2 — 77 \pm 80; 3 — 10; 4 — 71,4; 5 — 77 (1, 2 — данные настоящей работы; 3—5 — данные работы [2]).

Поэтому именно эти величины принимали за исходные при расчете термодинамических характеристик образования уран-алюминиевых соединений из α -урана и твердого алюминия. Из них вычитали изменение термодинамических функций при превращении γ -урана в α -уран ($\Delta H = -1,8$ ккал/г \cdot атом; $\Delta S = -2,8$ э. е./г \cdot атом [5]) и затвердевании алюминия ($\Delta H = -2,5$ ккал/г \cdot атом; $\Delta S = -2,68$ э. е./г \cdot атом [7]) и тем самым получали парциальные величины для α -урана в соеди-

Парциальные термодинамические величины для γ -урана в алюминиевых сплавах

Таблица 3

| Данные работ | T, °C | Содержание урана в сплавах, вес. % | Фазовый состав | Коэффициент уравнения $E = a + b \cdot T$ | | $-\Delta \bar{H}_U$, ккал/г \cdot атом | $-\Delta \bar{S}_U$, э. е./г \cdot атом | $-\Delta \bar{G}_U$, 1000° K, ккал/г \cdot атом |
|--------------|---------|------------------------------------|-----------------|---|----------------------------|---|--|--|
| | | | | a | -b \cdot 10 ³ | | | |
| Настоящей | 870—730 | 25—40 | ж + UAl_3 | 0,558 | 0,216 | $38,6 \pm 0,8$ | $14,9 \pm 0,8$ | $23,6 \pm 0,1$ |
| | 730—640 | 25—40 | ж + UAl_4 | 0,600 | 0,258 | $41,5 \pm 0,8$ | $17,8 \pm 0,8$ | $23,6 \pm 0,1$ |
| | 640—537 | 25—40 | Al + UAl_4 | 0,420 | 0,059 | $29,1 \pm 2,3$ | $4,1 \pm 2,8$ | $(25,0 \pm 0,3)$ |
| | 880—660 | 77—80 | $UAl_3 + UAl_2$ | 0,201 | 0,014 | $13,9 \pm 2,8$ | $1,0 \pm 2,8$ | $(12,9 \pm 0,4)$ |
| [2] | 401—639 | 10 | Al + UAl_4 | 0,406 | 0,046 | $28,1 \pm 0,6$ | $3,2 \pm 0,8$ | $(24,9 \pm 0,1)$ |
| | 399—706 | 71,4 | $UAl_4 + UAl_3$ | 0,351 | 0,003 | $24,3 \pm 0,6$ | $0,2 \pm 0,6$ | $24,1 \pm 0,1$ |
| | 442—840 | 77 | $UAl_3 + UAl_2$ | 0,197 | 0,021 | $13,6 \pm 0,6$ | $1,5 \pm 0,6$ | $12,1 \pm 0,1$ |

нениях. Интегральные величины, а также активность алюминия рассчитывали по уравнениям Гиббса — Дюгема. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Термодинамические характеристики образования уран-алюминиевых соединений из α -урана и твердого алюминия при 900° K Таблица 4

| Со-едине-ние | $-\Delta\bar{H}^{\circ}$, ккал/г·атом | $-\Delta\bar{S}^{\circ}$, э. е./г·атом | $-\Delta\bar{G}^{\circ}$, ккал/г·атом | $-\Delta\bar{H}$, ккал/г·атом | $-\Delta\bar{S}$, э. е./г·атом | $-\Delta\bar{G}$, ккал/г·атом | a_{Al} | $a_U \cdot 10^6$ |
|------------------|---|--|---|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------|------------------|
| UAl ₄ | 29,7 | 4,3 | 25,83 | 5,94 | 0,86 | 5,16 | 1,00 | 0,52 |
| UAl ₃ | 29,3 | 4,1 | 25,61 | 7,39 | 1,06 | 6,45 | 0,96 | 0,60 |
| UAl ₂ | 12,1 | -1,8 | 13,72 | 7,92 | 0,74 | 7,26 | 0,10 | 460 |

Образование уран-алюминиевых соединений сопровождается выделением тепла, уменьшением энтропии и свободной энергии. Максимальное значение $\Delta\bar{H}$ ($-7,92$ ккал/г·атом) соответствует наиболее прочному в системе соединению UAl₂ с наиболее высокой температурой плавления (1590° C [8]). Максимум уменьшения энтропии ($-1,06$ э. е./г·атом) приходится на соединение UAl₃, что согласуется с заключением о высокой степени упорядочения структуры в этом соединении [9]. Теплоты образования соединений UAl₄ и UAl₂ при 900° K из α -урана и твердого алюминия ($-29,7 \pm 0,8$ и $-23,8 \pm 1,3$ ккал/моль) практически совпадают с приведенными в работах [1, 2] для 298° K. Это свидетельствует о постоянстве этих величин в широком интервале температур и достаточной их надежности. Расхождение в определении $\Delta\bar{H}$ UAl₃ выходит за пределы экспериментальных ошибок и, по-видимому, обусловлено зависимостью теплового эффекта образования этого соединения от температуры.

Данные табл. 3 были использованы для установления температурной зависимости активно-

сти урана (относительно γ -урана) в насыщенных ураном жидких алюминиевых растворах:

$$\ln a_U = -\frac{zF}{RT} E;$$

$$\lg a_U = 3,266 - \frac{8438}{T} \pm 0,03 (730 - 870^\circ \text{C}); (2)$$

$$\lg a_U = 3,902 - \frac{9074}{T} \pm 0,03 (640 - 730^\circ \text{C}). (3)$$

Разность уравнений (2), (3) и (1) дает выражение температурной зависимости растворимости урана в расплавленном алюминии:

$$\lg x_U = \lg a_U - \lg \gamma_U;$$

$$\lg x_U = -0,406 - \frac{1172}{T} \pm 0,08 (730 - 870^\circ \text{C}); (4)$$

$$\lg x_U = -0,230 - \frac{1808}{T} \pm 0,08 (640 - 730^\circ \text{C}). (5)$$

Расчет показывает, что при 640 и 730° C в алюминии растворяется 13,7 и 19,5 вес.% урана, что подтверждает значения 13,0 и 19,3 вес.%, приведенные в работе [8].

Поступила в Редакцию 22/III 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Иванов и др. «Атомная энергия», 5, 166 (1958).
2. P. Chiotti, J. Kateley. J. Nucl. Materials, 32, 135 (1969).
3. В. А. Лебедев и др. «Электрохимия», 2, 160 (1966).
4. А. А. Вечер и др. «Ж. физ. хим.», 35, 1578 (1961).
5. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких элементов. М., Metallurgizdat, 1964, стр. 662.
6. В. А. Лебедев и др. «Ж. физ. хим.», 42, 690 (1968).
7. Я. И. Герасимов и др. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 4. М., «Металлургия», 1966, стр. 11.
8. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 160.
9. J. Maskrey, B. Frost. J. Inst. Metals, 81, 171 (1953).