

ся фазы, а также степень несоответствия межплоскостных расстояний и периодов решетки по основным кристаллографическим направлениям.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агапова Н. П. и др.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 11, с. 235.
2. Агапова Н. П. и др.—Вопросы атомной науки и техники. Сер. Топливные и конструкционные материалы, 1974, вып. 1, с. 49.
3. Агапова Н. П. и др.—Там же, 1976, вып. 1(4), с. 3.

4. Brager H., Straalsund J.—J. Nucl. Mater., 1973, v. 46, p. 134.
5. Lee E., Rowcliffe A., Kennik E.—Ibid, 1979, v. 83, p. 79.
6. Bramman J. e.a.—In: Proc. Intern. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials. Scottsdale, 1977, p. 479.
7. Бокпий Г. А. Кристаллохимия. М., Наука, 1971.
8. Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М., Металлургия, 1973, с. 155.
9. Rassel K.—In: Irradiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Component Materials. Karlsruhe, 1974.

Поступила в Редакцию 04.04.80

УДК 541.135.3

## Катодные процессы при электролизе хлоридных расплавов, содержащих окисные соединения шестивалентного урана

КОМАРОВ В. Е., СМОЛЕНСКИЙ В. В., СМЕРНОВ М. В.

Выделению двуокиси урана при электролизе уранилсодержащих расплавов галогенидов щелочных металлов предшествуют остаточные токи, которые обусловлены коррозией материала катода, перезарядом ионов уранила шестивалентного урана до пятивалентного и восстановлением электроположительных примесей [1—5]. К последним можно отнести, в частности, кислородсодержащие соединения урана с отношением  $[O] : [U] > 2$ , которые могут присутствовать в уранилсодержащих расплавах. Об этом свидетельствует отклонение от стехиометрии двуокиси урана при получении ее электролизом [6—8]. Хронопотенциометрическими исследованиями было установлено, что в хлоридных расплавах такие группировки существуют и диффундируют медленнее, чем ионы уранила [9]. Представляло интерес более детально изучить влияние комплексных ионов с  $[O] : [U] > 2$  на кинетику электродных реакций. Для этого были исследованы катодные процессы при электролизе расплавленных солевых электролитов, содержащих ионы уранила, методом снятия поляризационных кривых коммутаторным способом, полярографически и методом накопления продуктов катодного восстановления при фиксированных потенциалах с их последующей идентификацией.

**Методика эксперимента.** Исследования проводили при  $750^\circ\text{C}$  в расплавленной эквимольной смеси хлорида натрия и калия марки х. ч., которую очищали от кислородсодержащих примесей [10]. Уран в расплав вводили хлорированием закиси-окиси урана, полученной прокаливанием ацетата уранила марки ч. д. а. Содержание урана в солевой смеси составляло 0,1—2,0 мол. %. Исходное соотношение  $[O] : [U]$  в электролите фиксировали, пропуская через него сухой хлористый водород в течение 6 ч. Все измерения проводили в атмосфере инертного газа, очищенного от следов кислорода и влаги: гелий медленно пропускали последовательно через колонки с цеолитом NaX и акти-

вированным углем BaУ при температуре жидкого азота.

В опытах применяли стандартную трехэлектродную ячейку, изготовленную из кварцевого стекла. Рабочим электродом служила платиновая проволока, которая заплывалась в кварцевый капилляр и имела строго фиксированную поверхность. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую пластину большой поверхности. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения. Шлюзовое устройство ячейки позволяло заменять электроды без нарушения ее герметичности.

Полярографические исследования проводили с помощью потенциостата П-5827М при различной скорости сканирования. Результаты фиксировали на координатном самописце «Endim 620.01». Потенциал катода в момент отключения поляризующего тока измеряли на установке, в которой в качестве коммутирующего устройства использовали быстродействующий электронный переключатель с временем срабатывания  $10^{-4}$  с. Информация о поляризующем токе и потенциале электрода выводилась на цифровые показывающие приборы Ц-1312 и Ф-203. Сокращение интервала времени между моментом отключения поляризующего тока и подключением ячейки к измерительной цепи уменьшило погрешность метода.

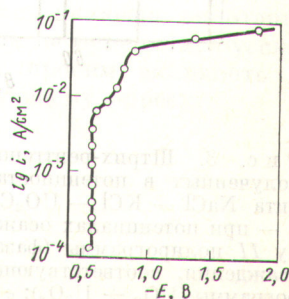


Рис. 1. Стационарная поляризационная кривая платинового катода в расплаве  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  (1,2 мол. % U);  $\circ$  — эксперимент при  $750^\circ\text{C}$  в атмосфере гелия



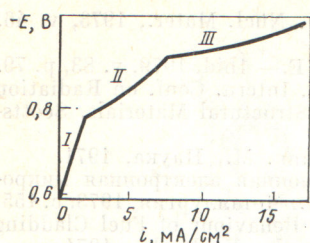


Рис. 2. Катодная полярограмма расплава  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  (1,2 мол. % U) при  $750^\circ\text{C}$  в атмосфере гелия

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показано, как изменяется потенциал электрода в зависимости от поляризующего тока. На поляризационной кривой видны две характерные волны, которые наблюдали и другие авторы [1, 5]. Исходный стационарный потенциал платинового электрода составляет  $-0,58$  В и остается неизменным при  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 6,4 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение плотности поляризующего тока вызывает смещение потенциала катода в сторону более отрицательных значений, и при плотности тока  $2,3 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> он достигает  $-0,78$  В (начинает

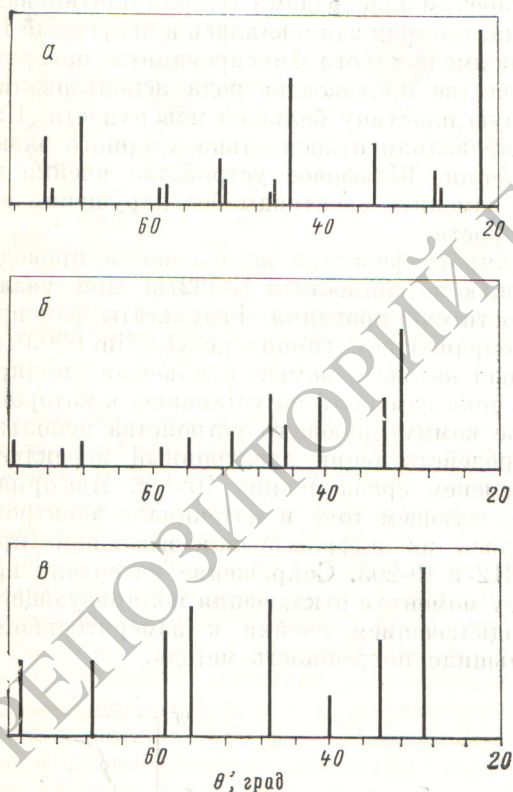


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма катодных продуктов, полученных в потенциостатическом режиме из электролита  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  (2,0 мол. % U) при  $750^\circ\text{C}$ : а — при потенциалах осаждения, соответствующих участку II полярограммы (фаза  $\text{U}_3\text{O}_8$ ); б — при потенциалах осаждения, соответствующих началу участка III полярограммы ( $\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ ); в — при плотности тока, близкой к предельной для разряда ионов уранила (фаза  $\text{UO}_2$ )

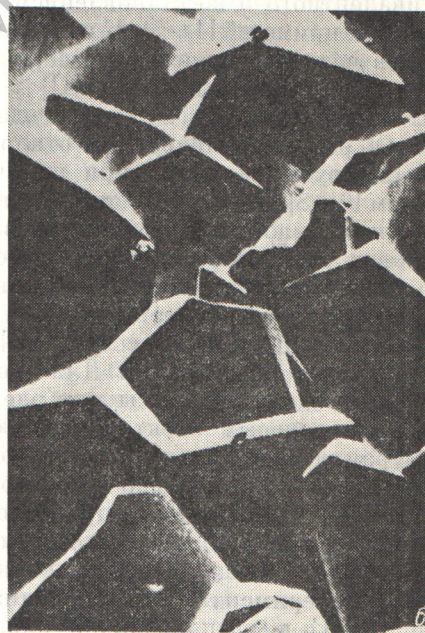


Рис. 4. Фотография катодного осадка фаз  $\text{U}_3\text{O}_8$  (а) и  $\text{UO}_2$  (б), полученного из расплава  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  (2,0 мол. % U) при  $750^\circ\text{C}$  ( $\times 35$ )

выделяться двуокись урана). При плотности тока, большей предельной для разрядки ионов уранила, потенциал электрода резко смещается в сторону более электроотрицательных значений.

На полярограммах, снятых в аналогичных условиях, также наблюдаются две волны, или три характерных участка (рис. 2). Электролиз в потенциостатическом режиме на участке I полярограм-



мы показал, что на катоде твердый продукт не выделяется: этот участок связан с ионизацией свободного хлора, который всегда присутствует в небольших количествах в уранилсодержащих расплавах. Кроме этого, при данных потенциалах может также происходить восстановление ионов платины, которая накапливается в приэлектродном слое за счет взаимодействия с хлором.

Участок II полярограммы некоторые авторы [2, 3] связывают с процессом перезарядки ионов  $UO_2^{2+}$  до  $UO_2^+$ . Однако проведенными исследованиями установлено, что при потенциалах, соответствующих участку II, на катоде появляется осадок. Электролизом в потенциостатическом режиме при потенциалах, соответствующих началу, середине и концу участка II, была получена твердая фаза. Рентгенофазовый анализ показал, что она представляет собой  $\alpha$ -модификацию закиси-оксида урана с параметрами решетки  $a = 6,72 \cdot 10^{-10}$  м;  $b = 3,98 \cdot 10^{-10}$  м;  $c = 4,14 \cdot 10^{-10}$  м. Штрих-рентгенограмма полученного окисла приведена на рис. 3, а.

При дальнейшем увеличении плотности поляризующего тока на полярограмме наблюдается изгиб. При потенциалах, соответствующих участку III, на катоде осаждается твердая фаза, молярное отношение  $[O]:[U]$  в которой меняется. Потенциостатический электролиз при потенциалах начала участка приводит к совместному осаждению на катоде  $U_3O_8$  и  $UO_2$  с образованием смеси окислов (рис. 3, б). При дальнейшем увеличении плотности тока доля  $U_3O_8$  в катодном осадке

уменьшается и происходит образование  $UO_2$  нестехиометрического состава (рис. 3, в). Были получены фазы  $\alpha-U_3O_8$  и  $UO_2$  в потенциостатическом режиме электролиза при соответствующих потенциалах участков II и III полярограммы (рис. 4).

Таким образом, при хлорировании закиси-оксида урана в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов уран переходит в солевую фазу не только в виде ионов уранила, но и в виде других ионов с большим отношением  $[O]:[U]$ , которые восстанавливаются на катоде с образованием фазы  $\alpha-U_3O_8$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М. В., Комаров В. Е., Корюшин А. Н.— Атомная энергия, 1967, т. 22, вып. 1, с. 30.
2. Stromatt R.— J. Electrochem. Soc., 1964, v. 110, p. 1277.
3. Hamabe N., Ito C.— Nucl. Sci. Technol., 1965, v. 2, N 4, p. 7.
4. Fondanaiche J., Kikindai T.— Bull. Soc. Chim. France, 1965, v. 3, p. 875.
5. Смирнов М. В., Скиба О. В.— В кн.: Труды ин-та электрохимии Уральск. филиала АН СССР, 1963, т. 4, с. 17.
6. Chalkley A.— J. Less-Common Met., 1961, v. 3, p. 98.
7. Wilks A.— J. Nucl. Mater., 1962, v. 7, N 2, p. 157.
8. Барбошкин А. Н. и др.— В кн.: Труды ин-та электрохимии Уральск. науч. центра АН СССР, 1970, т. 15, с. 74.
9. Смирнов М. В., Бородин Н. П., Комаров В. Е.— Там же, 1972, т. 18, с. 64.
10. Laitinen N., Ferguson W., Osteryoung A.— J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, N 8, p. 516.

Поступила в Редакцию 06.02.80

## Коллоквиум «Внутренние напряжения и поверхностное упрочнение»

Этот colloquium организует Высшая Инженерная Школа Цвиккау, секция «Технология металлообработки» совместно с подкомитетом «Техника измерения внутренних напряжений» 30—31 марта 1982 г. Коллоквиум проводится по соглашению со специалистами стран — членов СЭВ и является составной частью IV Научной конференции «Рационализация в машиностроении». Цель colloquium заключается в изложении научно-исследовательских результатов и достижений в области измерения и оценки внутренних напряжений и целенаправленного поверхностного упрочнения.

Проблема измерения и оценки внутренних напряжений тесно связана с экономичным использованием материалов, разработкой процессов обра-

ботки и надежностью деталей машин. Механическим или химико-термическим поверхностным упрочнением может быть повышен срок службы деталей. На colloquium предполагается обсудить:

возникновение или целенаправленное образование внутренних напряжений;

измерение внутренних напряжений;

проведение и оценка химико-термических и механических поверхностных упрочнений.

Предварительные заявки на посещение colloquium и заявки на статьи, включая аннотацию размером не более 20 строк на немецком, русском или английском языках, просим направить до 30 июня 1981 г. по следующему адресу:

Высшая Инженерная Школа в Цвиккау, секция «Технология металлообработки», бюро 3-го colloquiuma ГДР 9540 Цвиккау почтовый ящик 35 Телекс 77038, телефон 4861

Ingenieurhochschule Zwickau, Sektion Technologie der mvl Tagungsbüro «III. KEO». DDR 9540 Zwickau Postfach 35 Telex 77038, Telefon 4861