

Изучение начальной стадии электрокристаллизации двуокиси урана из хлоридного расплава

А. Н. БАРАБОШКИН, К. А. КАЛИЕВ

УДК 541.135.3

Возможность использования электролиза расплавленных солей для регенерации ядерного горючего на основе двуокиси урана [1—3] явилась причиной довольно многочисленных исследований этого процесса. Наряду с работами по термодинамике, химизму и кинетике электродных реакций появились сообщения об изучении структуры катодного осадка [4—6]. Однако в них главным образом изучается вопрос о связи макрофизических свойств осадка с условиями электролиза. Только Робинс [7, 8] уделяет внимание кристаллографии осадка.

Настоящая работа посвящена исследованию начальной стадии формирования катодного осадка двуокиси урана при электролизе хлоридных расплавов. Рассматривалось число кристалликов, возникающих на катоде, перенапряжение их образования и форма кристаллов.

Методика эксперимента

В качестве электролита использовалась эвтектическая смесь хлоридов лития и калия (х. ч.) с добавками хлорида уранила и тетрахлорида урана. Последний вводился в расплав в количестве 1 мол. %, для того чтобы предотвратить термическое разложение уранилхлорида [9].

В предварительно обезвоженный расплав $\text{LiCl} - \text{KCl}$ вносилась рассчитанная порция закиси-окиси урана, которая затем хлорировалась непосредственно в расплаве газообразным хлористым водородом. К полученной смеси в инертной атмосфере добавлялся тетрахлорид урана. Застывший расплав переносился в фильтровальную установку (рис. 1), где вновь расплавлялся, обрабатывался сухим хлористым водородом, обезгаживался вакуумированием и фильтровался через пирексовый фильтр в ампулы, которые затем отпаивались. Перед опытом содержимое ампул в сухом ящике перегружалось в ячейку из кварца с донышком из оптического кварцевого стекла (рис. 2).

Катодом служил тщательно отполированный торец платиновой проволоки диаметром 0,5 мм, запаянной в пирексовое стекло. В эту же трубку на расстоянии 1,5—2 мм от катода был запаян такой же вспомогательный электрод. Графитовый анод помещался в отдельную трубочку, сообщающуюся с катодным про-

странством через диафрагму из асбеста. Наблюдение за катодом и подсчет числа кристалликов велись через оптический дно пробирки с помощью микроскопа МБС-2.

Электрическая схема позволяла измерять изменение потенциала катода во времени. Кривая потенциал — время фотографировалась с экрана осциллографа С1-4.

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Включался полярирующий ток. Записывалась кривая потенциал — время. Визуально подсчитывалось число кристалликов на катоде. Ток выключался, и на экране осциллографа фиксировалась кривая выключения. Установившееся значение потенциала катода после выключения тока (спустя 1—5 мин)

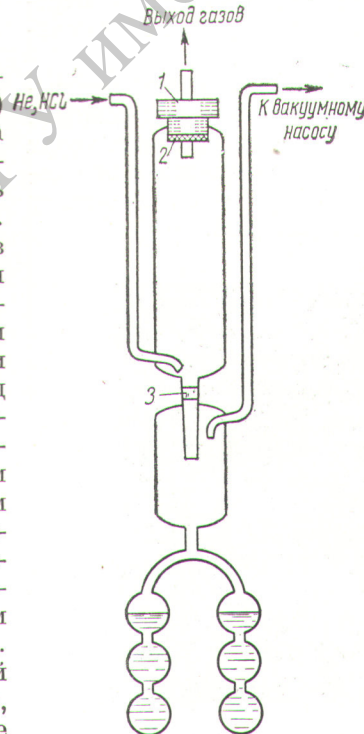


Рис. 1. Прибор для фильтрации расплава:

1 — резиновая пробка; 2 — фторопластовый экран; 3 — стеклянный фильтр.

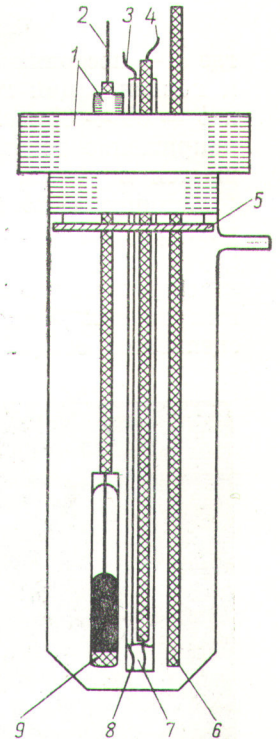


Рис. 2. Кварцевая ячейка с оптически прозрачным дном:

1 — резиновые пробки; 2 — молибденовый токоподвод; 3, 4 — никелевые токоподводы; 5 — фторопластовый экран; 6 — фарфоровая трубка для продувки газа через расплав; 7 — дополнительный катод; 8 — катод; 9 — анод.

принималось за равновесное, и от него отсчитывалось перенапряжение. Затем на катод накладывалось анодное напряжение и кристаллики растворялись.

Обсуждение результатов

На рис. 3 показана типичная кривая включения. Видно, что потенциал катода проходит через максимум. Как известно [10], такой вид кривой наблюдается при возникновении частичек новой фазы на электроде. Появление максимума перенапряжения отвечает моменту образования зародышей кристаллов двуокиси урана на платиновом катоде.

Величина максимального перенапряжения $\eta_{\text{макс}}$ в условиях рассматриваемых опытов изменялась в пределах 30—150 мв. Зависимость его от плотности тока i может быть приближенно выражена уравнением

$$\eta_{\text{макс}} = a + b \lg i,$$

где a — постоянная, зависящая от температуры и концентрации хлорида уранила в расплаве, а $b = 60 \div 65$ мв. Как видно из рис. 4, перенапряжение возникновения зародышей уменьшается с ростом температуры.

Наличие фазового перенапряжения указывает на малое взаимодействие осаждающейся двуокиси урана с платиной, что приводит к возникновению кристалликов лишь в отдельных точках катода и к не очень прочному сцеплению осадка с подкладкой.

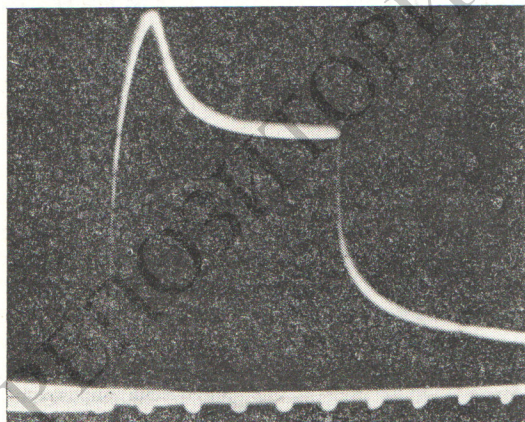


Рис. 3. Осциллограмма изменения потенциала катода во времени при зарождении двуокиси урана на платиновой поверхности из расплава LiCl — KCl — UO₂Cl₂ — UCl₄.

Концентрация UO₂Cl₂ 5 вес.%, температура 400° С, плотность тока 150 ма/см², метки времени через 200 мсек.

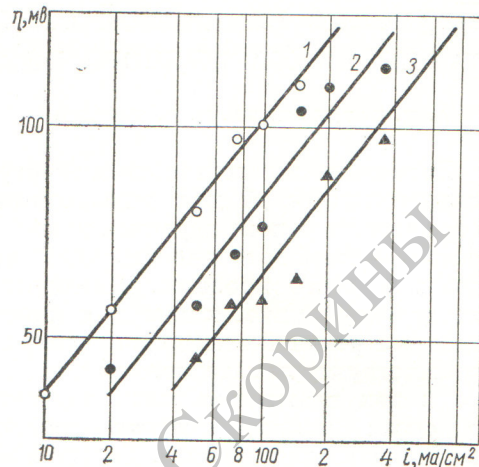


Рис. 4. Зависимость максимального перенапряжения от плотности тока при температурах 400 (1), 500 (2) и 600° С (3) для расплава, содержащего 23,4 вес.% UO₂Cl₂.

Зависимости числа кристаллов Z от плотности тока изображены на рис. 5. Они могут быть описаны уравнениями

$$Z = ki.$$

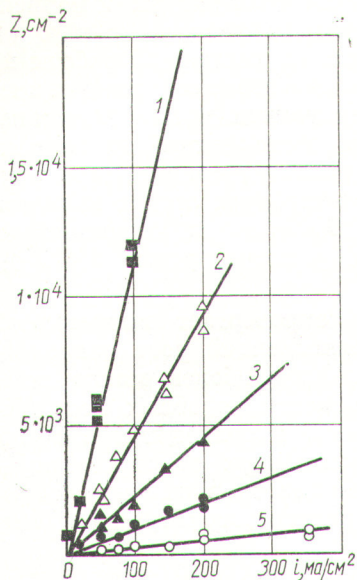
Величины k для различных температур и концентраций приведены в табл. 1.

Величина k для различных условий Таблица 1 электролиза, ма⁻¹

Концентрация UO ₂ Cl ₂ , вес. %	Температура, °С		
	400	500	600
5,5	1060	530	360
10,7	450	220	120
23,4	310	100	25

Как видно, число кристаллов на катоде уменьшается с возрастанием температуры и концентрации — параметров, определяющих скорость роста кристаллов. Чем быстрее растут кристаллы, тем меньше их образуется на катоде [10, 11]. При высоких концентрациях уранилхлорида, температуре 600° С и токах меньше 0,04 ма на катоде могут быть зародены единичные кристаллы.

Изменение условий электролиза приводит к изменению формы образующихся кристаллов двуокиси урана (табл. 2). При низких концентрациях хлорида уранила и температурах 400—500° С кристаллы имеют каплевидную форму (рис. 6, а). Повышение температуры и кон-

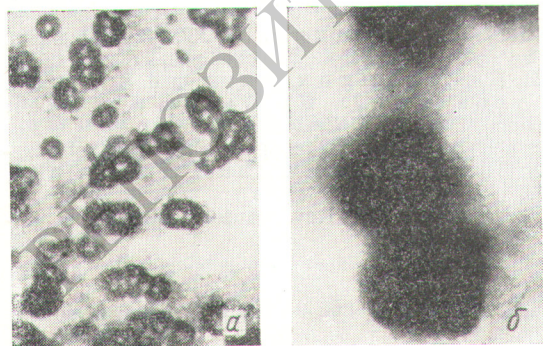


Р и с. 5. Зависимость числа образующихся на катоде кристаллов двуокиси урана от плотности тока:

1 — концентрация UO_2Cl_2 5,5 вес.%, температура $T = 400^\circ C$;
 2 — 10,7 вес.%, $400^\circ C$;
 3 — 23,4 вес.%, $400^\circ C$;
 4 — 23,4 вес.%, $500^\circ C$;
 5 — 23,4 вес.%, $600^\circ C$.

центрации вызывает постепенный переход к четко ограниченным кубическим формам (рис. 6, б), а затем к дендритам и звездообразным сросткам. Тенденция к изменению формы кристаллов в том же порядке проявляется при увеличении катодной плотности тока.

Отличаются по структуре и агрегаты кристаллов, выращенные при более продолжительном электролизе. В условиях, когда на катоде возникают каплевидные кристаллики, катодный осадок после их слияния растет в форме, близкой к шаровому сегменту (рис. 7, а). Поверхность осадка очень гладкая. Внешне он похож на каплю черной смолы.



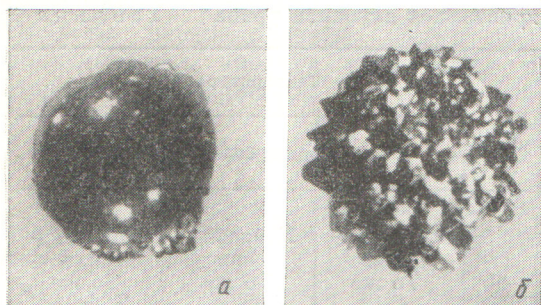
Р и с. 6. Кристаллы двуокиси урана ($\times 250$):
 а — каплевидные (концентрация UO_2Cl_2 5,5 вес.%, $T = 400^\circ C$); б — кубические (концентрация UO_2Cl_2 10,7 вес.%, $T = 600^\circ C$).

Форма кристаллов двуокиси урана Таблица 2

Концентрация UO_2Cl_2 , вес. %	Плотность тока, mA/cm^2	Температура, $^\circ C$		
		400	500	600
5,5	5	Каплевидная	Каплевидная	Каплевидная
	10	То же	То же	То же
	20	» »	» »	Кубы со скругленными ребрами
	50	» »	» »	То же
	75	» »	» »	То же
	100	» »	» »	Кубы и кубы со скругленными ребрами
10,7	150	» »	» »	То же
	200	» »	» »	» »
	40	Кубы со скругленными ребрами	Кубы со скругленными ребрами	Кубы
	20	То же	То же	»
	50	» »	Кубы	Дендриты
	75	» »	»	Звездообразные сростки
23,4	100	» »	»	То же
	150	» »	Дендриты	» »
	200	Кубы	Звездообразные сростки	» »
	360	»	То же	» »
	20	Кубы	Кубы	Кубы
	50	»	»	Дендриты
75	»	»	Звездообразные сростки	
23,4	100	»	Звездообразные сростки	То же
	150	»	То же	» »
	200	Звездообразные сростки	» »	» »
	360	То же	» »	» »

Кристаллики кубической формы, срастаясь, образуют более рыхлые агрегаты (см. рис. 7, б).

Причина изменения формы кристаллов еще до конца не выяснена. Вероятно, главную роль здесь играет изменение состава катодного осадка двуокиси, степени отклонения его от стехиометрии и связанное с этим изменение электропроводности осадка.



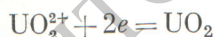
Р и с. 7. Осадки двуокиси урана, полученные при начальной плотности тока 100 ма/см^2 и длительном (6 ч) электролизе ($\times 40$):

а — концентрация UO_2Cl_2 5,5 вес.%, $T = 400^\circ \text{C}$;
 б — концентрация UO_2Cl_2 10,7 вес.%, $T = 600^\circ \text{C}$.

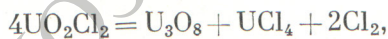
Как было показано ранее [12], от соотношения эффективных электропроводностей осадка и расплава зависит устойчивость гладкого фронта роста осадка. Если электропроводность осадка ниже, чем эффективная электропроводность расплава ($\sigma_{\text{эфф}} = \frac{z^2 F^2}{RT} DC^0$, где z , D , C^0 — заряд, коэффициент диффузии и концентрация разряжающихся ионов соответственно; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура), то осадок должен расти с гладким фронтом роста.

Известно, что электропроводность двуокиси урана тем меньше, чем ближе ее состав к стехиометрическому [13—15]. Состав же двуокиси в свою очередь зависит от соотношения скоростей осаждения под действием тока и термического разложения уранилхлорида.

Первый процесс



дает стехиометрическую двуокись. Второй [9]



накладываясь, приводит к отклонению состава от стехиометрии и повышению электропроводности осадка. Скорость второй реакции повы-

шается с возрастанием температуры и концентрации уранилхлорида в расплаве.

К сожалению, авторам настоящей работы не удалось обнаружить изменение содержания кислорода в осадках двуокиси урана. Рентгеноструктурный анализ, выполненный на дифрактометре УРС-50И, показал, что при всех изученных условиях электролиза осадок является двуокисью урана близкого к стехиометрии состава. Параметр решетки равен $5,470 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Это, однако, не опровергает высказанной выше гипотезы, объясняющей рост каплевидного осадка, поскольку наиболее резкое изменение электропроводности подобных полупроводниковых соединений происходит при самых незначительных отклонениях от стехиометрического состава, лежащих, по-видимому, за пределами точности рентгеноструктурного анализа.

Поступила в Редакцию 22/IX 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Harmon. J. Metals, 13, 670 (1961).
2. F. Scott, L. Mudge. Chem. Abstr., 60, 8867 (1964).
3. G. Benedict et al. New Nucl. Mater. Including Non-Metallic Fuels. Proc. Conf. (Prague, 1963). Vol. 1. Vienna, IAEA, 1963, p. 21.
4. R. Robins. J. Nucl. Mater., 3, 294 (1961).
5. F. Scott, L. Mudge. J. Nucl. Mater., 9, 245 (1963).
6. G. Chauvin, H. Coriou. Metaux, 39, 45 (1964).
7. R. Robins. J. Nucl. Mater., 2, 189 (1960).
8. R. Robins, R. Wilks, B. Bradbury. J. Nucl. Mater., 5, 262 (1962).
9. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. П. Коряшин. «Атомная энергия», 22, 30 (1967).
10. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. «Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР», вып. 5, 89 (1964).
11. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Там же, вып. 7, 47 (1965).
12. А. Н. Барабошкин. Там же, вып. 8, 85 (1966).
13. S. Aronson, J. Rulli, B. Schaner. J. Chem. Phys., 35, 1282 (1961).
14. Thermodynamic and Transport Properties of Uranium Dioxide and Related Phases. Vienna, IAEA, 1965.
15. A. Duquesnoy. Rev. hautes temperat. et refract., 2, 201 (1965).