

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румянцев С. В. и др. Источники низкоэнергетического излучения в неразрушающем контроле. М., Атомиздат, 1976.
2. Hink W. «Z. Phys.», 1964, Bd 177, N 4, S. 424.
3. Философо И. и др. В кн.: Получение и применение радиоактивных изотопов. М., Атомиздат, 1960, с. 54.
4. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. Вып. 4. М., Атомиздат, 1969.
5. Arthurs A., Moiseiwitsch B. «Proc. Roy. Soc.», 1958, N A247, p. 550.
6. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. Вып. 1. М., Атомиздат, 1969.

УДК 532.133:546.161

Вязкость расплавленных смесей фторидов щелочных металлов и тетрафторида урана

ДЕСЯТНИК В. Н., НЕЧАЕВ А. И., ЧЕРВИНСКИЙ Ю. Ф.

Вязкость расплавленных фторидов лития, калия, тетрафторида урана и их бинарных смесей исследовалась в широком интервале температуры и во всей области концентрации методом, основанным на измерении затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля, наполненного исследуемой жидкостью [1]. Погрешность измерений относительно кинематической вязкости для исследованных солей составляет 2,0%. Опыты проводили в молибденовых тиглях в атмосфере

очищенного аргона. В качестве исходных солей использовали предварительно обезвоженные химически чистые фториды лития и калия. Безводный тетрафторид урана получали по известной методике [2]. Полученные значения вязкости фторидов щелочных металлов хорошо согласуются с опубликованными данными [3].

По экспериментальным данным рассчитан коэффициент молярной вязкости μ [(эрг·с)/моль], определены энергии активации вязкого течения E расплавленных

Вязкость расплавленных солевых смесей

Второй компонент, мол.% системы	$\lg \mu = A + B/T$		S · 10 ²	E, кал/моль	Температура, К
	-A	B			
Система LiF—KF					
0,0	1,6284	1223	0,16	5596	1139—1282
20,0	1,6512	1268	0,23	5802	1039—1320
40,0	1,7075	1381	0,51	6319	926—1297
50,0	1,6798	1408	0,69	6443	820—1308
59,8	1,5949	1342	0,48	6141	923—1306
79,9	1,3203	1038	0,37	4750	1139—1306
100,0	1,3729	1189	0,34	5440	1144—1305
Система LiF—UF ₄					
15,0	1,1514	940	0,63	4301	1052—1284
20,0	1,0921	994	1,28	4548	977—1293
27,5	1,0546	968	0,43	4429	864—1268
39,9	0,9431	938	1,35	4292	943—1281
50,0	0,9377	1126	1,31	5152	1054—1283
57,8	0,9361	1226	3,38	5610	1077—1295
79,3	1,2426	2059	3,73	9421	1255—1302
Система KF—UF ₄					
14,0	0,9971	988	0,88	4521	1111—1278
24,9	0,8333	1068	2,33	4887	1211—1278
33,2	0,9422	1241	2,04	5678	1159—1270
40,0	0,8697	1135	1,38	5192	1073—1275
46,0	0,7893	1002	2,62	4585	1101—1267
53,6	0,7505	893	2,71	4085	1072—1253
66,4	0,7196	981	1,58	4489	1090—1252
78,9	1,2800	1886	2,92	8630	1205—1327
100,0	2,0444	3455	3,31	15 809	1323—1428

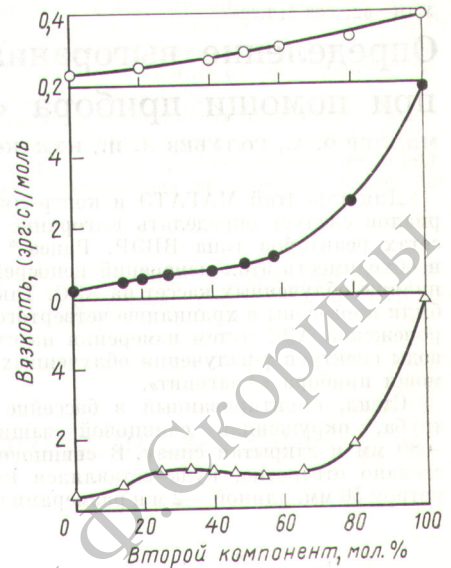
фторидов лития, калия, тетрафторида урана и их смесей. Полученные результаты в виде коэффициентов уравнений температурной зависимости вязкости представлены в таблице. Здесь же приведены средние квадратические отклонения (S) опытных значений вязкости от вычисленных по уравнениям.

В соответствии с комплексной моделью строения ионных жидкостей [4] расплавы галогенидов щелочных металлов можно представить как смесь ассоциированных частиц, свободных ионов и вакансий. В роли комплексообразователей выступают катионы щелочных металлов, стягивающие вокруг себя более поляризуемые галоген-ионы. Исключение составляют фториды калия, рубидия и цезия, для которых энергетически более выгодно образование автокомплексов на основе фтора. Образование автокомплексов должно быть особенно характерно для расплавленных галогенидов polyvalентных металлов, в среде которых наличие элементарных катионов и анионов энергетически маловероятно. Смешение фторидов щелочных металлов с тетрафторидом урана, катионы которых отличаются размерами и зарядами, должно сопровождаться преимущественным образованием комплексных группировок на основе четырехвалентного урана, обладающего большей поляризующей способностью. Молярная вязкость, непосредственно связанная со структурой расплава, должна отражать происходящее при смешении компонентов взаимодействие.

Для выяснения зависимости вязкости от состава были построены изотермы, рассчитанные при 1230 К. Молярная вязкость расплавленных смесей фторида лития с фторидом калия изменяется при изменении состава, незначительно отклоняясь от аддитивности, что может в некоторой степени свидетельствовать об отсутствии существенных изменений структуры этих смесей при смешении исходных компонентов (см. рисунок).

В расплавах системы $\text{LiF} - \text{UF}_4$, содержащих незначительное количество тетрафторида урана, в качестве структурных единиц, участвующих в вязком течении, выступают элементарные катионы лития во второй координационной среде, комплексные ионы $\text{LiF}_n^{(n-1)-}$, а также анионные группировки урана, вероятно, UF_6^{2-} . По мере возрастания концентрации тетрафторида урана происходит замена комплексов щелочного металла комплексными ионами урана. Вязкость расплавов при этом незначительно увеличивается.

Для расплавов системы $\text{KF} - \text{UF}_4$, в области составов соответствующей на диаграмме состояния конгруэнтно плавящемуся химическому соединению $2\text{KF} \times \text{UF}_4$ [5], наблюдается экстремальное увеличение вязкости, что связано, по-видимому, с повышенной устойчивостью в таких расплавах комплексов урана. Во второй координационной сфере в этом случае находятся преимущественно элементарные катионы щелочного металла. При дальнейшем увеличении содержания тетрафторида урана катионы щелочных металлов во второй координации замещаются комплексными катионами урана вида UF_3^{2+} или UF_4^+ . Это сопровождается значительным возрастанием вязкости, достигающей максимума



Изотермы молярной вязкости расплавов $\text{LiF} - \text{KF}$ (○); $\text{LiF} - \text{UF}_4$ (●) и $\text{KF} - \text{UF}_4$ (△)

мального значения у расплава чистого тетрафторида урана.

Изменение энергии активации вязкого течения при изменении состава подтверждает предполагаемый механизм переноса импульса. Резкое возрастание ее в смесях с большим содержанием тетрафторида урана связано, по-видимому, с увеличением количества громоздких комплексных катионов урана во второй координационной сфере, передача импульса которыми энергетически затруднена.

Характер концентрационной зависимости молярной вязкости в системах, содержащих тетрафторид урана, свидетельствует об усилении взаимодействия между ионами и усложнении структуры смешанного расплава при переходе от системы с фторидом лития к системе с фторидом калия.

Поступило в Редакцию 29.V.78
В окончательной редакции 4.XII.78

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., Гостехтеориздат, 1955.
2. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
3. Смирнов М. В. и др. «Журн. физ. химии», 1974, т. 48, № 2, с. 467.
4. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М., «Наука», 1973, с. 201.
5. Janz G. e.a. «J. Phys. and Chem. Reference Data», 1974, v. 3, N 1, p. 1.