

УДК (546.654'47+546.654'791'47+546.654'681+546.654'681'47+546.654'791'681'47+546.791'47):544.31

АКТИВНОСТЬ ЛАНТАНА В ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ La–Zn, La–U–Zn И La–U–Ga–Zn

© 2019 г. В. А. Волкович^{а, *}, Д. С. Мальцев^а, Е. В. Рагузина^а, А. С. Дедюхин^а,
А. В. Щетинский^а, Л. Ф. Ямщиков^а

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2018

На примере цинксодержащих сплавов исследовано влияние компонентов сплава на термодинамические свойства f -элементов. Определена активность лантана в системах La–Zn, La–U–Zn и La–U–Ga–Zn, а также активность урана в системе U–Zn в интервале 573–1073 К. Проанализировано влияние второго легкоплавкого металла (галлия) и второго f -элемента (урана) на активность лантана в цинксодержащих системах.

Ключевые слова: лантан, уран, цинк, галлий, сплав, активность, термодинамика.

DOI: 10.1134/S0235010619010225

ВВЕДЕНИЕ

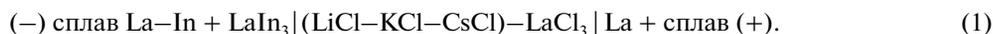
Одним из возможных подходов к пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является разделение (селекция) компонентов в системе “солевой расплав–жидкий металл (сплав)”. В качестве основы металлической фазы выбирают какой-либо легкоплавкий металл или сплав. Так, сплавы на основе галлия могут быть использованы для эффективного разделения урана и редкоземельных металлов, являющихся продуктами деления в ОЯТ.

Для прогнозирования распределения компонентов и расчета коэффициентов разделения необходимо знать термодинамические характеристики разделяемых элементов в металлических фазах. При этом для расчетов используют данные по системам с индивидуальными элементами и пренебрегают возможным взаимным влиянием элементов при их совместном присутствии в жидкометаллической фазе. В литературе имеются обширные данные по термодинамике двойных систем f -элементов (лантанидов и актинидов) с легкоплавкими металлами.

Существенно меньше информации имеется по системам, содержащим один f -элемент и два легкоплавких металла, и совсем немногие работы посвящены многокомпонентным системам с двумя f -элементами и одним или более легкоплавкими металлами. Целью настоящей работы являлось рассмотрение влияния добавок второго легкоплавкого металла и/или второго f -элемента на активность взятого f -элемента. В качестве примера была определена активность лантана в сплавах с цинком и рассмотрено влияние добавок галлия и/или урана в сплав на активность лантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активность лантана в сплавах определяли методом измерения электродвижущих сил гальванических элементов типа



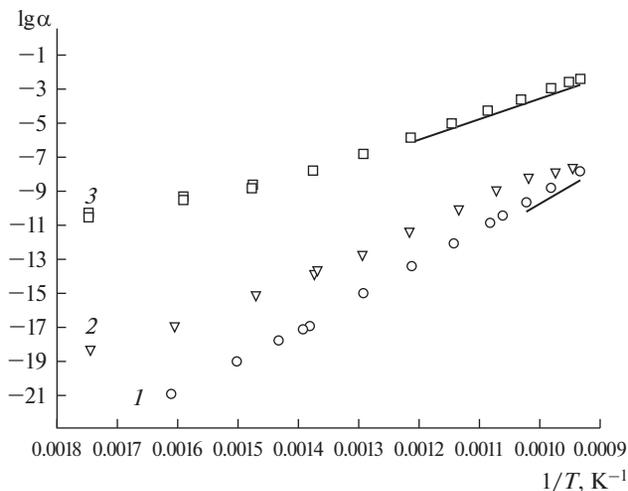


Рис. 1. Активность β -лантана в системе La–Zn (1) и La–U–Zn (2) и активность γ -урана в системе U–Zn (3). Символы – наст. работа, линии – литературные данные [3].

Методика проведения экспериментов и подготовки сплавов была описана ранее [1, 2]. Солю-растворителем для солевого электролита являлась тройная эвтектическая смесь хлоридов лития, калия и цезия ($T_{пл} = 536$ K). Все эксперименты выполняли в оборудованном печами аргоновом перчаточном боксе GS MEGA (Glovebox Systemtechnik, содержание H_2O и O_2 в атмосфере не более 10^{-5} и $10^{-4}\%$, соответственно) при температурах 573–1073 K. Электрохимические измерения выполняли при нулевом токе с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT 302N.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения влияния $5f$ -элемента на активность $4f$ -элемента в сплавах с цинком была определена активность лантана в сплавах La–U–Zn. Поскольку активность урана и лантана в двойных системах U–Zn и La–Zn известны при относительно высоких температурах, в рамках настоящей работы также были определены активности U и La в сплавах с цинком в низкотемпературной области. Полученные результаты представлены на рис. 1. Видно, что полученные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе для высоких температур. Температурные зависимости активности описываются следующими уравнениями (692–1073 K) для жидких металлов, β -La и γ -U:

$$\lg a_{\beta\text{-La(La-Zn)}} = 10.3 - 1.96 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}, \quad (2)$$

$$\lg a_{\text{ж-La(La-Zn)}} = 10.7 - 2.0 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}, \quad (3)$$

$$\lg a_{\gamma\text{-U(U-Zn)}} = 6.8 - 1.03 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}, \quad (4)$$

$$\lg a_{\text{ж-U(U-Zn)}} = 7.1 - 1.08 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}, \quad (5)$$

$$\lg a_{\beta\text{-La(La-U-Zn)}} = 5.8 - 1.4 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}, \quad (6)$$

$$\lg a_{\text{ж-La(La-U-Zn)}} = 6.2 - 1.5 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}. \quad (7)$$

На рис. 1 видно, что активность лантана в сплаве La–U–Zn выше, чем в сплаве La–Zn. Рентгенофазовый анализ охлажденного до комнатной температуры сплава

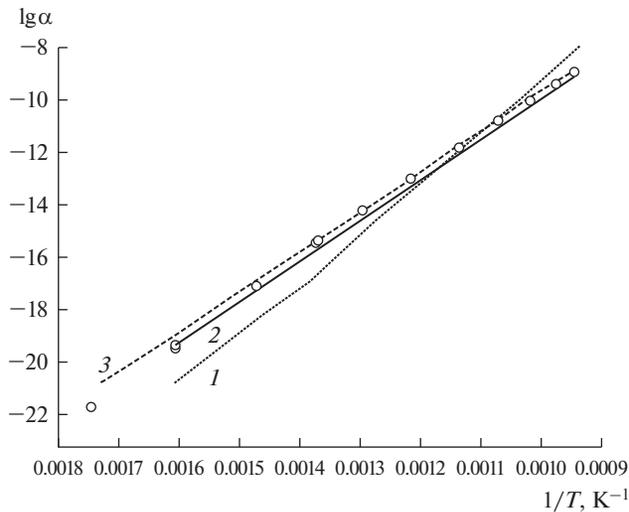


Рис. 2. Активность β -лантана в системах La–Zn (линия 1, наст. работа); La–Ga–Zn (линия 2, сплав Ga–3.64 мас. % Zn [5]); La–Ga (линия 3, [3]); La–U–Ga–Zn (символы, наст. работа).

La–U–Zn показал в нем присутствие двух лантансодержащих интерметаллидов – LaZn_{11} и $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$. Фаза $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ изоструктурна U_2Zn_{17} [4]. Вероятно, что в данном случае происходит образование твердого раствора $(\text{U}, \text{La})_2\text{Zn}_{17}$. На это указывает и то, что значения активности лантана в La–U–Zn смещаются от La–Zn в сторону U–Zn, где в равновесии с жидкой фазой присутствует интерметаллид U_2Zn_{17} .

Ранее [5] нами было рассмотрено влияние содержания цинка на активность лантана в сплавах La–Zn–Ga. Было установлено, что увеличение содержания цинка в сплаве растворителе (3.64–50 мас. % Zn в Ga–Zn) приводит к снижению активности лантана. С целью установления возможного влияния добавок урана на активность лантана в многокомпонентных системах была определена активность лантана в сплавах La–U–Ga–Zn, где легкоплавким сплавом-растворителем являлся эвтектический сплав Ga–Zn (3.64 мас. % Zn). Полученные результаты представлены на рис. 2. Температурная зависимость активности лантана в указанной системе описывается следующими уравнениями:

$$\lg a_{\beta\text{-La(La-U-Zn)}} = 6.3 - 1.60 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}, \quad (8)$$

$$\lg a_{\text{ж-La(La-U-Zn)}} = 6.7 - 1.65 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}. \quad (9)$$

Из рис. 2 видно, что в сплаве La–U–Ga–Zn указанного состава активность лантана очень близка к активности лантана в сплаве La–Ga–Zn (где также в растворителе являлась эвтектическая смесь Ga–Zn) и La–Ga. Рентгенофазовый анализ интерметаллидов, образовавшихся в сплаве La–U–Ga–Zn после охлаждения до комнатной температуры показал присутствие фаз UGa_3 , U_2Zn_{17} , LaGa_4 и LaGa_2 . Таким образом, при значительном разбавлении цинка галлием интерметаллические соединения лантана с цинком не образуются, лантан преимущественно взаимодействует с галлием. В системах La–Ga и U–Ga существует одно изоструктурное соединение MGa_2 ($\text{M} = \text{La}, \text{U}$). Образование фазы UGa_2 в жидких сплавах на основе галлия насыщенных по урану ниже 1200 К не наблюдали [2, 6]. Таким образом, в системе La–U–Ga–Zn при небольшом содержании цинка не происходит образования смешанных интерметаллических

фаз урана и лантана и, как следствие, введение урана в систему La–Ga–Zn не оказывает влияния на величину активности лантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние добавок галлия и/или урана на активность лантана в сплавах с цинком. Установлено, что добавка урана к сплаву La–Zn существенно влияет на активность лантана. При использовании в качестве жидкометаллического сплава эвтектической смеси Ga–Zn с относительно невысоким содержанием цинка активность лантана в системе La–Ga–Zn при добавлении урана не изменяется. Таким образом, при моделировании процессов с участием лантана и урана в сплавах на основе эвтектической смеси Ga–Zn можно использовать термодинамические данные для индивидуальных систем La–Ga–Zn и U–Ga–Zn, а при аналогичных расчетах в системах на основе цинка необходимо учитывать взаимное влияние указанных *f*-элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.5062.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shchetinskiy A.V., Dedyukhin A.S., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F., Maisheva A.I., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Thermodynamic properties of lanthanum in gallium-indium eutectic based alloys // *J. Nucl. Mater.*, 2013. **435**. P. 202–206.
2. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Yamshchikov L.F., Melchakov S.Yu., Shchetinskiy A.V., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Thermodynamic properties of uranium in Ga–In based alloys // *J. Nucl. Mater.* 2013. **438**. P. 94–98.
3. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямшиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск, Металлургия, 1989. 335 с.
4. Iandelli A., Palenzona A. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys // *J. Less-Comm. Met.* 1967. № 12. P. 333–343.
5. Dedyukhin A.S., Shepin I.E., Kharina E.A., Shchetinskiy A.V., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F. Thermodynamic properties of lanthanum in gallium–zinc alloys // *AIP Conf. Proc.* 2016. **1767**. P. 020006-1–020006-5.
6. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Yamshchikov L.F., Osipenko A.G. Thermodynamic properties of uranium in liquid gallium, indium and their alloys // *J. Nucl. Mater.* 2015. **464**. P. 263–269.

Activity of Lanthanum in Zinc-Containing Alloys: Study of La–Zn, La–U–Zn and La–U–Ga–Zn Systems

*V. A. Volkovich¹, D. S. Maltsev¹, E. V. Raguzina¹, A. S. Dedyukhin¹,
A. V. Shchetinskiy¹, L. F. Yamshchikov¹*

¹*Ural Federal University, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19*

The effect of alloy components on thermodynamic properties of *f*-elements was studied on the example of zinc-containing alloys. Activity of lanthanum in La–Zn, La–U–Zn and La–U–Ga–Zn systems, and activity of uranium in U–Zn system were determined at 573–1073 K. The effect of second low melting metal (gallium) and second *f*-element (uranium) on activity of lanthanum in zinc-containing systems was analyzed.

Keywords: lanthanum, uranium, zinc, gallium, alloy, activity, thermodynamics

REFERENCES

1. Shchetinskiy A.V., Dedyukhin A.S., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F., Maisheva A.I., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Thermodynamic properties of lanthanum in gallium-indium eutectic based alloys // *J. Nucl. Mater.*, 2013. **435**. P. 202–206.

2. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Yamshchikov L.F., Melchakov S.Yu., Shchetinskiy A.V., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Thermodynamic properties of uranium in Ga-In based alloys // *J. Nucl. Mater.* 2013. **438**. P. 94–98.
3. Lebedev V.A., Kober V.I., Yamshchikov L.F. Thermochemistry of alloys of rare earth and actinide elements [*Termokhimiya splavov redkozemelnykh i aktinoidnykh elementov*]. Chelyabinsk, Metallurgiya. 1989. 335 p. [In Rus.].
4. Iandelli A., Palenzona A. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys // *J. Less-Comm. Met.* 1967. № 12. P. 333–343.
5. Dedyukhin A.S., Shepin I.E., Kharina E.A., Shchetinskiy A.V., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F. Thermodynamic properties of lanthanum in gallium–zinc alloys // *AIP Conf. Proc.* 2016. **1767**. P. 020006-1–020006-5.
6. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Yamshchikov L.F., Osipenko A.G. Thermodynamic properties of uranium in liquid gallium, indium and their alloys // *J. Nucl. Mater.* 2015. **464**. P. 263–269.