

Лекція. МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

1 МЕТАЛУРГІЯ ЛАНТАНУ І ЛАНТАНОЇДІВ

1.1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАНТАНОЇДІВ

До родини лантаноїдів відносять 15 елементів Періодичної системи Д. І. Менделєєва: лантан, церій, празеодим, неодим, прометій, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, ітербій і лютецій. По характеру заповнення 4f - орбіталей лантаноїди діляться на підродину церію і підродину тербію. Перші 7 елементів (від церію до гадолінію включно) входять до підродини церію, а інші 7 (від тербію до лютецію) належать до підродини тербію.

Загальна характеристика лантаноїдів наведена у табл. 1.

Лантаноїди – типові метали, що проявляють відновні властивості. Характеристичний ступінь окиснення +3, а валентність III. Найбільш характерний оксид Me_2O_3 . Лантаноїди утворюють також і нелеткі гідриди складу MeH_3 .

1.2 СИРОВИНА БАЗАЛАНТАНОЇДІВ

З погляду знаходження у природі лантаноїди діляться на 2 групи: **церієву** (La, Ce, Pr, Pm, Sm) і **ітрієву** (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Даний розподіл ґрунтується на тому, що в одних мінералах зустрічаються переважно церій і його "команда", а в інших - ітрій разом з рештою елементів. До мінералів церієвої групи відноситься монацит (Ce, La, Nb....) PO_4 . Він утворює розсипи монацитового піску, куди, окрім нього, входить кварц, рутил, оксид торію. У монацитовому піску містяться всі мінерали церієвої групи. Елементи цієї ж групи містяться в ізоморфних фторокарбонатах (Ce, La....) FCO_3 (бастнезит), а також у власному силікаті $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (церит). До мінералів ітрієвої групи належить ксенотим (Y, Eu, Gd,...) PO_4 , в якому лантаноїди ізоморфно заміщають один одного.

Таблиця 1 – Загальна характеристика лантаноїдів

Порядковий номер	Назва елемента	Символ елемента	Електронна конфігурація	Радіус атома, нм	Радіус іона, нм	Енергія іонізації $E \rightarrow E^+$, eV
57	Лантан	La	$5d^1 6s^2$	0,187	0,117	5,58
58	Церій	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	0,183	0,115	5,50
59	Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	0,182	0,113	5,42
60	Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	0,182	ОД 11	5,49
61	Прометій	Pm	$4f^5 6s^2$	0,180	0,111	5,55
62	Самарій	Sm	$4f^6 6s^2$	0,181	0,110	5,63
63	Європій	Eu	$4f^7 6s^2$	0,202	0,109	5,66
64	Гадоліній	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	0,179	0,115	6,16
65	Тербій	Td	$4f^9 6s^2$	0,177	0,106	5,85
66	Диспрозій	Dy	$4f^{10} 6s^2$	0,177	0,105	5,93
67	Гольмій	Ho	$4f^{11} 6s^2$	0,176	0,104	6,02
68	Ербій	Er	$4f^{12} 6s^2$	0,175	0,103	6,10
69	Тулій	Tm	$4f^{13} 6s^2$	0,174	0,102	6,18
70	Ітербій	Yb	$4f^{14} 6s^2$	0,193	0,101	6,25
71	Лютецій	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	0,174	0,100	5,43

Другий по важливості рідкоземельний мінерал - бастнезит - багато в чому схожий на нього. Бастнезит теж важкий, теж блискучий, теж не постійний за забарвленням (найчастіше яскраво-жовтий). Але хімічно з монацитом його поєднує тільки великий вміст лантану і лантаноїдів. Якщо монацит - фосфат, то бастнезит - фторокарбонат рідкісних земель, його склад звичайно записують так: $(La, Ce)FCO_3$. Але, як часто буває, формула мінералу не повністю відображає його склад. У даному випадку вона вказує лише на головні компоненти: у бастнезиті 36,9-40,5% оксиду церію і майже стільки ж (у сумі) оксидів лантану, празеодиму і неодиму. Але звичайно у ньому є і решта лантаноїдів.

Є навіть селективний неодимовий мінерал - ешиніт. У цей мінерал входять оксиди кальцію, торію, танталу, ніобію, ітрію, лантану і лантаноїдів, з яких в ньому найбільше церію і неодиму.

Лантаноїди поширені в природі не однаково. Найбільш труднодоступні лантаноїди - тербій, тулій, лютецій (зазначте, все це лантаноїди з непарними атомними номерами) - коштують дорожче золота і платини.

1.3 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Лантаноїди у вигляді простих речовин - сріблясто - білі метали (празеодим і неодим злегка жовтуватого кольору), що блякнуть у вологому повітрі. Всі лантаноїди в основному мають структуру ГПУ, за винятком європію (об'ємно - центровані кристалічні ґратки), ітербію (гранецентровані кристалічні ґратки) і самарію, який кристалізується у ромбоедричній структурі. Метали підродини церію пластичні, порівняно м'які, причому їх твердість зростає із збільшенням атомного номера, за винятком ітербію, який має аномально високу провідність; вона в 3 рази більша, ніж у інших лантаноїдів, які за цим параметром наближаються до ртуті. Всі лантаноїди – парамагнетики, але лютецій має слабку магнітну сприйнятливість, а європій, гадоліній, диспрозій і ербій при Т, нижчу за кімнатну, володіють феромагнетизмом. Тільки гадоліній має найвищу точку Кюрі (16 °С). Цікаві магнітні властивості має диспрозій, який залежно від Т прояв-

ляє властивості парамагнетика, феромагнетика і антиферомагнетика. Найбільш тугоплавкими є тулій і лютецій. У характері зміни Тпл лантаноїдів чітко виявляється внутрішня періодичність. Мінімальні Тпл мають європій і ітербій, у яких є стійкі $4f75d^06s2$ і $4f145d^06s2$ електронних конфігурацій. Легкоплавкі лантан, церій і празеодим характеризуються високими Ткип, тобто є важковипаровуваними. Європій і ітербій у ряді лантаноїдів мають найнижчі Ткип - найбільш легкі. Гадоліній відрізняється від інших лантаноїдів найбільшим електричним опором і теплопровідністю. Лист металевого гадолінію у декілька сантиметрів має таку ж надійність, що і багатометрова товща бетону або води. Електропровідність ітербію в 3 рази більше, ніж у решти лантаноїдів.

Всі лантаноїди - досить важкі метали (табл. 2).

Європій - найлегший з лантаноїдів, його густина дорівнює $5,245 \text{ г/см}^3$. У нього ж найбільші зі всіх лантаноїдів атомні радіус і об'єм. З цими "аномаліями" властивостей європію деякі дослідники зв'язують той факт, що зі всіх лантаноїдів європій - найбільш стійкий до кородуючої дії вологого повітря і води.

У гадолінію максимальний у порівнянні зі всіма іншими лантаноїдами питомий електричний опір – зразково удвічі більший, ніж у його аналогів. І питома теплоємність цього елемента на 20% перевищує питому теплоємність лантану і церію. Нарешті, магнітні властивості ставлять гадоліній в один ряд із залізом, кобальтом і нікелем. У звичайних умовах, коли лантан і решта лантаноїдів парамагнітні, гадоліній – феромагнетик, причому навіть сильніший, ніж нікель і кобальт.

Але і залізо, і кобальт зберігають феромагнітність і при температурі близько 1000°C (залізо) і 631°C (нікель). Гадоліній втрачає цю властивість, будучи нагрітим лише до 290°K (17°C). Незвичайні магнітні властивості і у деяких сполук гадолінію. Його сульфат і хлорид, розмагнічуючись, помітно охолоджуються. Цю властивість використовували для отримання наднизької температури. Спочатку сіль $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ поміщають у магнітне поле і охолоджують до гранично можливої температури. А потім дають її розмагнітитися. При цьому запас енергії, якою володіла сіль, ще зменшується, і в кінці досліду тем-

пература кристалів відрізняється від абсолютного нуля всього на 0,001°C.

За даними академіка А.П.Виноградова, за тугоплавкістю тулій другий серед лантаноїдів: температура його плавлення - 1545°C. Лише лютецію він поступається за температурою плавлення (табл. 2).

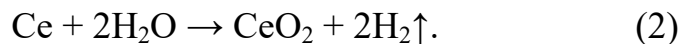
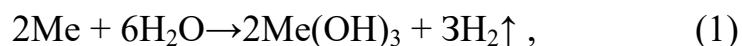
Таблиця 2 – Фізичні властивості лантаноїдів

Метал	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Лантан	6,17	920	3454
Церій	6,66	795	3257
Празеодим	6,78	935	3212
Неодим	7,00	1024	3127
Прометій	7,22	1027	2730
Самарій	7,54,	1072	1752
Європій	5,26	826	1597
Гадоліній	7,90	1321	3233
Тербій	8,27	1356	3041
Диспрозій	8,54	1 406	2335
Гольмій	8,80	1461	2572
Ербій	9,05	1497	2510
Тулій	9,33	1545	1732
Ітербій	6,98	824	1193
Лютецій	9,84	1652	3315

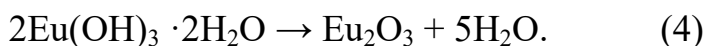
1.4 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За своїми хімічними властивостями лантаноїди - досить активні метали, що взаємодіють з більшістю неметалів і утворюють сплави з багатьма металами. Із збільшенням порядкового номера лантаноїду його хімічна активність зменшується. Наприклад, церій на повітрі згорає при нижчій температурі, ніж магній і алюміній, неодим окиснюється поволі, а гадоліній стійкий на повітрі протягом багатьох місяців.

Усі лантаноїди взаємодіють з водою з виділенням водню:



Реагуючи з водою, тільки європій утворює розчинний кристалогідрат жовтого кольору, який при зберіганні біліє. Очевидно, тут відбувається подальше розкладання до оксиду європію.



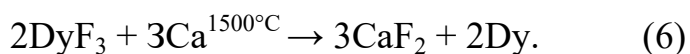
Хімічна активність простих речовин лантаноїдів дуже висока, тому вони взаємодіють майже зі всіма елементами періодичної системи Д.І.Менделєєва.

Лантаноїди також утворюють безперервні тверді розчини з металами підгрупи галію. При взаємодії лантаноїдів, наприклад, із скандієм виникають дуже міцні металіди.

1.5 ВИРОБНИЦТВО ЛАНТАНОЇДІВ

Основний спосіб отримання лантаноїдів - відновлення металів з їх оксидів воднем або іншими відновниками.

А.Н.Даапе і Ф.Спендінг розробили двостадійний спосіб отримання елементарного диспрозію. Спочатку окисел диспрозію перетворюють на фторид, на який потім діють металевим кальцієм при швидкому нагріванні:



Такий спосіб дозволяє одержувати метал високої чистоти. Тербій одержують, відновлюючи Tb_2O_3 кальцієм або електролізом розплаву TbCl_3 .

Завдяки впровадженню передових технологій отримання лантаноїдів, такі, як іонний обмін, зонна плавка, екстракція, одержують метали з великим виходом і високої чистоти.

Теоретично з броміду самарію можливо виділити чистий метал. Проте при взаємодії з активними металами основна маса початкової речовини

сублімується:



Лантан одержують з монациту в декілька стадій. Перша стадія концентрації відбувається вже на дразі. Густина монациту 4,9-5,3, а звичного піску – в середньому 2,7 г/см³. При такій різниці у вазі гравітаційне розділення не становить особливих труднощів. Але, окрім монациту, в тих же пісках є інші важкі мінерали. Тому щоб одержати монацитовий концентрат чистотою 92-96%, застосовують комплекс гравітаційних, магнітних і електростатичних методів збагачення. У результаті попутно одержують ільменітовий рутил, цирконієвий та інші цінні концентрати.

Як і всякий мінерал, монацит треба "розкрити". Найчастіше монацитовий концентрат обробляють для цього концентрованою сірчаною кислотою. Сульфати рідкоземельних елементів і торію, що утворюються, вилуговують звичайною водою. Після того, як вони перейдуть в розчин, в осаді залишаються кремнезем і частина циркону, що не відділилася на попередніх стадіях.

На наступній стадії розділення витягують короткоіснуючий радій-228, а потім і торій - іноді разом з церієм, іноді окремо. Відділення церію від лантану і суміші лантаноїдів не особливо складне: на відміну від них, він здатний проявляти валентність 4+ і у вигляді гідроксиду $\text{Ce}(\text{OH})_4$ переходити в осад, тоді як його тривалентні аналоги залишаються в розчині. Відзначимо тільки, що операція відділення церію, як, втім, і попередні, проводиться багато разів - щоб якомога повніше «вичавити» дорогий рідкоземельний концентрат.

Після того, як церій, виділений в розчині найбільше лантану (у вигляді нітрату $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, оскільки на одній із проміжних стадій сірчана кислота була замінена азотною, щоб полегшити подальше розділення). З цього розчину і одержують лантан, додаючи аміак, нітрати амонію і кадмію. За наявності $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ розділення більш повно. За допомогою цих речовин всі лантаноїди переходять в осад, у фільтраті ж залишаються лише кадмій і лантан. Кадмій обкладають сірководнем, відділяють осад, а розчин нітрату лантану ще кілька разів очищають дробовою кристалізацією від домішок лантаноїдів.

Таким чином, одержують хлорид лантану LaCl_3 -. Електроліз розплавленого хлориду дає лантан чистотою до 99,5%. Ще чистіший лантан (99,79% і вище) одержують кальцієтермічним способом. Така традиційна класична технологія.

1.6 ЗАСТОСУВАННЯ ЛАНТАНОЇДІВ

Незважаючи на те, що лантаноїди дуже мало поширені в земній корі проте вони знайшли дуже значне поширення в промисловості, техніці і металургії. З лантаноїдами пов'язана одна з найзначніших подій останніх десятиліть у чорній металургії.

При отриманні високоміцного чавуну модифікують його магнієм. Фізичне значення цієї добавки стане зрозумілим, якщо пригадати, що в чавуні 2-4,5% вуглецю у вигляді лускового графіту, який і додає чавуну головний його технічний недолік – крихкість. Добавка магнію примушує графіт перейти в кулясту або глобулярну форму, що більш рівномірно розподіляється в металі. У результаті значно поліпшується структура, а з нею і механічні властивості чавуну. Проте легування чавуну магнієм вимагає додаткових витрат: реакція відбувається дуже бурхливо, розплавлений метал бризкає в усі боки, у зв'язку з чим доводилося споруджувати для цього процесу спеціальні камери.

Лантаноїди діють на метал аналогічно: "прибирають" оксидні домішки, зв'язують і виводять сірку, сприяють переходу графіту у глобулярну форму. І при цьому немає спеціальних камер – реакція проходить спокійно.

На тонну чавуну вводять всього 4 кг (0,4%) сплаву фероцерію з магнієм, і міцність чавуну збільшується удвічі. Такий чавун у багатьох випадках можна використовувати замість сталі, зокрема при виготовленні колінчастих валів. Високоміцний чавун на 20-25 % дешевше за решту відливаних і в 3-4 рази дешевше сталевих поковок. Стійкість проти стирання у чавунних шийок валів виявилася в 2-3 рази вище, ніж у сталевих. Колінчасті вали з високоміцного чавуну вже працюють в тепловозах, тракторах та інших важких машинах.

Рідкоземельні елементи додають в сталь різних сортів в основному у вигляді сплаву із залізом (фероцерій) або у вигляді мішметалу (49,5 - 65% Се, до 44% La, Pr, Nd, 4,5-5% Fe, 0,5% Al та ін.). У всіх випадках ця добавка працює як сильний розкиснювач, чудовий дегазатор і десульфатор. У деяких випадках лантаноїдами легують леговану сталь. Хромонікелеві сталі важко прокатувати. Всього 0,03% мішметалу, введені в таку сталь, набагато збільшує її пластичність. Це полегшує обробку металу різанням і виготовлення поковок [4].

Рідкоземельні елементи вводять і до складу легких сплавів. Відомий, наприклад, жароміцний сплав алюмінію з 11% мішметалу. Добавки лантану, церію, неодиму і празеодиму дозволили більш ніж у три рази підняти температуру розм'якшення магнієвих сплавів і одночасно підвищили їх корозійну стійкість. Після цього сплави магнію з рідкоземельними елементами стали застосовувати для виготовлення деталей надзвукових літаків, оболонок штучних супутників Землі, керованих снарядів. На основі церію і мішметалу виготовляють пірофорні сплави, що дають іскру при терті. Такі сплави застосовують при створенні трасуючих куль, снарядів. На снаряд надягають насадку з пірофорного сплаву, а роль диска, що висікає іскру, відіграє тертя об повітря.

Рідкоземельні добавки покращують властивості і інших важливих металів - міді, хрому, ванадію, титану та ін.

П'ятипроцентна добавка гадолінію помітно підвищує міцність і межу текучості сплавів на титановій основі. Диспрозієві добавки (разом з ербієм і самарієм) застосовують до сплавів на основі цирконію. Такі сплави набагато кращі, ніж чистий цирконій, піддаються обробці тиском. Можливе також і легування цинку диспрозієм.

Сполуки гадолінію зберігають магнітні властивості. При наднизьких температурах сплав гадолінію з церієм і рутенієм набуває надпровідності, будучи ідеальним провідником електрики. Оксид гадолінію, доданий до феритів, дозволяє збільшити контрастність рентгенівських знімків, а борид (GdB) дозволяє створювати катоди електронних приладів з дуже великими термінами дії. Таким чином, для магнетохімії становлять інтерес і сам гадоліній, і його сполуки,

і сплави. Інший сплав гадолінію з титаном застосовують як активатор у стартерах люмінесцентних ламп. Цей сплав вперше одержаний у нашій країні.

Інтерметаліди самарію є чудовим матеріалом для створення сильних постійних магнітів - SmCo_5 , що входять до складу сплаву самарію з кобальтом. Такий магніт розміром з кулак може підняти "Жигулі" з чотирма пасажирями.

Друга не менш важлива галузь застосування лантаноїдів – атомна енергетика. У гадолінію – 157 (його частка в природній суміші 15,68%) перетин захоплення перевищує 150000 барн. Це "рекордсмен" серед усіх стабільних ізотопів. Великий перетин захоплення гадолінію дає можливість застосовувати його при управлінні ланцюговою ядерною реакцією і для захисту від нейтронів. Ще на початку 60-х років керуючі стрижні для деяких атомних реакторів в США почали робити з нержавіючої сталі з присадками гадолінію. Проте, активно захоплюючі нейтрони ізотопи гадолінію ($\text{Gd} - 155$ і $\text{Gd} - 157$) у реакторах досить швидко "вигорають" – перетворюються на "сусідні" ядра, у яких перетин захоплення набагато порядків менше. Самарію також властивий великий поперечний перетин захоплення теплових нейтронів - близько 6500 барн. Це більше, ніж у традиційних матеріалів регулюючих стрижнів атомних реакторів – бору і кадмію, тому його застосовують як заміну гадолінію у стрижнях атомних реакторів.

Прометій - 147 використовують у мініатюрних (не більше канцелярської кнопки) атомних батареях. Вони здатні давати енергію протягом декількох років.

Сплави церію з плутонієм і торієм використовуються як ядерне паливо.

Оптична промисловість теж є хорошим споживачем лантаноїдів і їх сполук. Широко використовують оксид лантану - головний компонент оптичних стеклов. Додавання оксиду лантану в стекла підвищує їх показник заломлення і дає можливість зменшити розміри фотооб'єктива при тій самій світлосилі і набагато поліпшити якість кольорової зйомки.

Разом з неодимом і церієм празеодим входить до складу захисних стеклов для зварювальних робіт. Неодимові стекла використовують у лазерах. Оксид

неодиму при вмісті його не нижче 4,3% додає склу так званий «олександритовий» ефект – здатність змінювати своє забарвлення залежно від освітлення. Неодимове скло використовують не тільки для виготовлення красивих ваз і художніх виробів. Іон Nd^{3+} дає лазерне випромінювання в інфрачервоній області спектру. Для спеціальних стекол одержують окисел неодиму надзвичайно високої чистоти-99,996% Nd_2O_3 . Самарію вводять до складу стекол, здатних люмінесціювати і поглинати інфрачервоне проміння. Празеодим забарвлює скло в яскраво - зелений колір, церій - у світло-жовтий. Важливе значення набув європій як активатор люмінофорів. Зокрема, окисел, окисульфід і ортованадат ітрію YVO_4 , використовувані для отримання червоного кольору на телевізійних екранах, активуються мікродомішками європію. Мають практичне значення й інші люмінофори, активовані європієм. Основу їх складають сульфід цинку і стронцію, фториди натрію і кальцію, силікати кальцію і барію.

Багато лантаноїдів застосовують і в кераміці. Кераміку з добавками церію використовують у ракетобудуванні: вона тугоплавка. На основі ітрію з додаванням цирконію робиться жароміцна кераміка. Деякі її різновиди прозорі як скло. Керамічні матеріали, в які входить окисел самарію (порошок блідо-кремового кольору), стали використовувати як захисні матеріалів в реакторобудуванні. Оксиди гадолінію, самарію і європію входять до складу захисних керамічних покриттів від теплових нейтронів у ядерних реакторах. Церій використовується в газогартівних лампах.

Не обійшли лантаноїди і хімічну галузь. Сполуки лантаноїдів використовуються як каталізатори. Здатність їх з'єднуватися з атмосферними газами використовується для створення високого вакууму. Оксид празеодиму корисний для каталітичного процесу низькотемпературного окиснення аміаку. Цей же оксид застосовують як діелектрик з мінімальним коефіцієнтом теплового розширення.

Вельми значною сферою застосування оксидів лантаноїдів є абразивні матеріали, наприклад, добре відомий склад «полірит». Це найефективніший порошок для полірування.

2 МЕТАЛУРГІЯ АКТИНІЮ ТА АКТИНОЇДІВ

2.1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АКТИНОЇДІВ

Назва актиноїди (від активній і з грецького Eidos – вигляд) означає подібні до актинію. Воно дане за аналогією до лантаноїдів – сімейства 14 елементів, що також належать до III групи системи Менделєєва і наступних у 6-му періоді за лантаном. Властивості елементів обох сімейств багато в чому схожі один з одним.

Хімічні властивості елемента залежать в основному від числа електронів на зовнішніх шарах і розміру атомних і іонних радіусів, тому не дивно, що по-перше, властивості актиноїдів близькі між собою, і, по-друге, хімічна поведінка актиноїдів і лантаноїдів має велику схожість. Ця схожість особливо помітна тоді, коли елементи знаходяться в однаковому валентному стані.

Властивості елементів, віднесених Сиборгом до числа актиноїдів, значно сильніше розрізняються між собою, ніж властивості лантаноїдів, і тому питання про те, чи існує насправді у 7-му періоді сімейство актиноїдів (аналогічне сімейству лантаноїдів 6-го періоду) або будова 7-го періоду в цій його частині складніша, тривалий час не був вирішений до кінця. Вирішальне значення для остаточного висновку про будову 7-го періоду мало вивчення хімічних властивостей 104-го елемента – курчатовію (відкритого Р.Н.Флеровим із співробітниками у 1964 р.), проведене у 1966 р. під керівництвом чеського хіміка І.Звари в Дубні. Виявилося, що за своїми властивостями курчатовій різко відрізняється від попередніх елементів і є аналогом гафнію, що належить вже до IV групи періодичної системи. Теоретичні ж розрахунки показують, що число елементів, у яких заповнюється f-підрівень 3-й зовні електронної оболонки, повинне дорівнювати 14, і тому слід прийняти, що сімейство 14 актиноїдів починається з Th і завершується у Lr. На даний час всі актиноїди, як і лантаноїди, прийнято розміщувати в окремому ряду внизу періодичної системи.

Із всіх актиноїдів до цього часу практичне застосування знаходять головним чином Th, U і Pu. Ізотопи ^{233}U , ^{235}U і ^{239}Pu служать ядерним паливом в атомних реакторах і виконують роль вибухової речовини в атомних бомбах. Деякі ізотопи актиноїдів (^{238}Pu , ^{242}Cm та ін.), випускаючи α -частинки високої енергії, можуть служити для створення джерел струму з терміном служби до 10 років і бути необхідними, наприклад, для живлення навігаційної радіоапаратури супутників. У таких джерелах струму теплова енергія, що виділяється при радіоактивному розпаді, за допомогою спеціальних пристроїв перетворюється в електричний струм. Вивчення властивостей актиноїдів має велике теоретичне значення, оскільки дозволяє розширити знання про властивості атомних ядер, хімічну поведінку елементів і т.д.

2.2 МЕТАЛУРГІЯ АКТИНІЮ

Цей елемент, подібно лантану, виявився родоначальником великого сімейства елементів, в яке входять всі три «кити» атомної енергетики - уран, плутоній і торій.

У хронологічній таблиці відкриття елементів актиній стоїть відразу після полонію і радію. У жовтні 1899 р. про нього повідомив французький хімік Андре Деб'єрн, один з небагатьох добровільних помічників П'єра і Марії Кюрі в їх дослідженнях радіоактивних елементів.

Актиній дійсно подібний лантану. У них дуже схожі хімічні властивості: загальна валентність (3+), близькі атомні радіуси (1,87 і 2,03 Å), майже ідентична будова більшості сполук. Як і у лантану, більшість солей актинію забарвлені в білий колір; окисел As_2O_3 також. А те, що актиній перевершує лантан за хімічною активністю, цілком природно. Це важчий метал-аналог: валентні електрони циркулюють далі від ядра.

Елементарний актиній виявився сріблясто-білим металом, досить важким (густина трохи більше 10 г/см^3) і вельми хімічно активним. Його температура плавлення, визначена експериментально, $1040 \pm 50^\circ\text{C}$, а температура

кипіння, розрахована теоретично, близько 3200°C [2].

На повітрі актиній окиснюється до Ac_2O_3 . До речі, металевий актиній (у міліграмових кількостях) зуміли одержати двома способами: відновлюючи AcCl_3 парами калію при 350°C і з трифториду, діючи на нього пароподібним літієм. У останньому випадку знадобилася вища температура – більше 1000°C, але одержані зразки були чистішими.

Практичне використання актинію обмежується джерелами нейтронів. Нейтрони в них утворюються при опромінюванні берилію-9 альфа-частинками. А дають альфа-частинки дочірні продукти актинію-227. Є підстави вважати, що актиній-берилієві нейтронні джерела зовсім не найкращі та не найекономічніші з пристроїв такого призначення.

2.3 МЕТАЛУРГІЯ ТОРІЮ

Торій (лат. Thorium), Th – радіоактивний хімічний елемент, перший член сімейства актиноїдів, що входять до III групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 90, атомна маса 232,038; сріблясто-білий пластичний метал.

Торій відкритий у 1828 р. І.Я.Берцеліусом в одному з сиєнітів у Норвегії. Елемент названий на ім'я бога грому в скандинавській міфології - Тора, а мінерал - силікат торію – торитом.

Торій - характерний елемент верхньої частини земної кори гранітного шару і осадової оболонки, де його в середньому міститься відповідно 1,8-10-3% і 1,3-10-3% за масою. Торій порівняно слабомігруючий елемент; в основному він бере участь у магматичних процесах, накопичуючись у гранітах, лужних породах і пегматитах. Здатність до концентрації слабка. Відомо 12 власних мінералів торію. Торій міститься в монациті, уранініті, цирконі, апатиті, ортиті та ін. Основне промислове джерело торій – монацитові розсипи (морські і континентальні). У природних водах міститься особливо мало торію: у прісній воді $2 \cdot 10^{-9}\%$, у морській воді $1 \cdot 10^{-9}\%$. Він дуже слабо мігрує в біосфері і гідротермальних розчинах.

Торій легко деформується на холоді; механічні властивості торію сильно залежать від його чистоти, тому межа міцності при розтягуванні торію варіює від 150 до 290 Мн/м² (15-29 кгс/мм²), твердість за Бринелем від 450 до 700 Мн/м² (45-70 кгс/мм²). Конфігурація зовнішніх електронів атома Th 6d 27s².

На повітрі при кімнатній температурі торій окиснюється трохи, покриваючись захисною плівкою чорного кольору; вище 400°C швидко окиснюється ThO₂ - єдиний оксид, який плавиться при 3200°C і має високу хімічну стійкість. Одержують ThO₂ термічним розкладанням нітрату, оксалату або гідроокису торію з воднем, при температурах вище 200°C торій реагує з утворенням порошкподібних гідридів ThH₂, ThH₃ та ін. складу. У вакуумі при температурі 700-800°C з торію можна видалити весь водень. При нагріванні в азоті вище 800°C утворюються нітриди ThN і Th₂N₃, які розкладаються водою з виділенням аміаку. З вуглецем утворює два карбіди - ThC і ThC₂; вони розкладаються водою з виділенням метану і ацетилену. Сульфіди ThS, Th₂S₃, Th₇S₁₂, ThS₂ можуть бути одержані при нагріванні металу з парами сірки (600-800°C). Торій реагує з фтором при кімнатній температурі, з рештою галогенів при нагріванні з утворенням галогенідів типу ThX₄ (де X – галоген). Найважливіше промислове значення з галогенідів мають фторид ThF₄ і хлорид ThCl₄. Фторид одержують дією HF на ThO₂ при підвищених температурах; хлорид – хлоруванням суміші ThO₂ з вугіллям при підвищених температурах.

Торій добувається головним чином з монацитових концентратів, в яких він міститься у вигляді фосфату. Промислове значення мають два способи розкриття (розкладання) таких концентратів:

- 1) обробка концентрованою сірчаною кислотою при 200°C (сульфатизація);
- 2) обробка розчинами лугу при 140°C.

У сірчаноокислі розчини продуктів сульфатизації переходять всі рідкоземельні елементи, торій і фосфорна кислота. При доведенні рН такого розчину до 1 осаджується фосфат торію; осад відділяють і розчиняють в азотній кислоті,

а потім нітрат торію екстрагують органічним розчинником, з якого торій легко вимивається у вигляді комплексних сполук. При лужному розкритті концентратів в осаді залишаються гідроокиси всіх металів, а в розчин переходить тринатрій фосфат. Осад відділяють і розчиняють в соляній кислоті; знижуючи рН цього розчину до 3,6-5, оточують торій у вигляді гідроокису. З виділених і очищених сполук торію одержують ThO_2 , ThCl_4 і ThF_4 , основні початкові речовини для виробництва металевого торію металотермічними методами або електролізом розплавлених солей. До металотермічних методів належать: відновлення ThO_2 кальцієм за наявності CaCl_2 в атмосфері аргону при 1100-1200°C, відновлення ThCl_4 магнієм при 825-925°C і відновлення ThF_4 кальцієм за наявності 2nCl_2 з отриманням сплаву торію і подальшим відділенням цинку нагріванням сплаву у вакуумній печі при 1100°C. У всіх випадках одержують торій у формі порошку або губки. Електроліз розплавлених солей ведеться з електролітів, що містять ThCl_4 і MgCl_2 , або ванн, що складаються з суміші ThF_4 , KAlF_4 , KCl . Торій виділяється на катоді у вигляді порошку, відокремлюваного потім від електроліту обробкою водою або розбавленими лугами. Для отримання компактного торію застосовують метод порошкової металургії (спікання заготовок проводять у вакуумі при 1100-1350°C) або плавку в індукційних вакуумних печах у тиглях з ZrO_2 або BeO . Для отримання торію особливо високої чистоти використовують метод термічної дисоціації лодиду торію.

Торійовані катоди застосовуються в електронних лампах, а оксидно-торієві – в магнетронах і потужних генераторних лампах. Додаток 0,8-1% ThO_2 до вольфраму стабілізує структуру ниток ламп розжарювання. ThO_2 використовують як вогнетривкий матеріал, а також як елемент опору у високотемпературних печах. Торій і його сполуки широко застосовують у складі каталізаторів в органічному синтезі, для легування магнієвих і ін. сплавів, які набули великого значення в реактивній авіації і ракетній техніці. Металевий торій використовується в торієвих реакторах.

При роботі з торієм необхідно дотримуватись правил радіаційної безпеки.

2.4 МЕТАЛУРГІЯ УРАНУ

Уран (лат. Uranium), U – радіоактивний хімічний елемент III групи періодичної системи Менделєєва, належить до сімейства актиноїдів, атомний номер 92, атомна маса 238,029; метал. Природний уран складається з суміші трьох ізотопів: ^{238}U - 99,2739% з періодом напіврозпаду $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ років, ^{235}U - 0,7024% ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ років) і ^{234}U - 0,0057% ($T_{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$ років). З 11 штучних радіоактивних ізотопів з масовими числами від 227 до 240 довгоживучий - ^{233}U ($T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^5$ років); він виходить при нейтронному опромінюванні торію. ^{238}U і ^{235}U є родоначальниками двох радіоактивних рядів.

Механічні властивості урану залежать від його чистоти, від режимів механічної і термічної обробки.

Конфігурація зовнішньої електронної оболонки атома Уран $7s^2 6d^1 5f^3$. На повітрі повільно окиснюється з утворенням на поверхні плівки двоокису, який не оберігає метал від подальшого окиснення. У порошкоподібному стані уран – профорен – горить яскравим полум'ям. З киснем утворює двоокис UO_2 , триокис UO_3 і велике число проміжних оксидів, найважливіший з яких U_3O_8 . Ці проміжні оксиди за властивостями близькі до UO_2 і UO_3 .

Уран і його сполуки радіаційно і хімічно токсичні. Гранично допустима доза (ПДД) при професійному опромінюванні 5 бер на рік.

Уран одержують з уранових руд, що містять 0,05-0,5% U. Руди практично не збагачують, за винятком обмеженого способу радіометричного сортування, що ґрунтується на випромінюванні радію, супутнього урану. В основному руди вилуговують розчинами сірчаною, іноді азотною кислотами або розчинами соди з переведенням урану в кислий розчин у вигляді UO_2SO_4 або комплексних аніонів $[\text{UO}_2\text{SO}_4]_3^{4-}$, а в содовий розчин у вигляді $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Для добування і концентрації урану з розчинів і пульпи, а також для очищення від домішок застосовують сорбцію на іонообмінних смолах і екстракцію органічними розчинниками (трибутилфосфат, алкілфосфорні кислоти, аміни). Далі з розчинів додаванням лугу оточують уранати амонію або натрію або гідроокис $\text{U}(\text{OH})_4$. Для

отримання сполук високого ступеня чистоти технічні продукти розчиняють в азотній кислоті і піддають афінажним операціям очищення, кінцевими продуктами яких є UO_3 або U_3O_8 ; ці оксиди при $650\text{-}800^\circ\text{C}$ відновлюються воднем або дисоційованим аміаком до UO_2 з подальшим переведенням його в UF_4 обробкою газоподібним фтористим воднем при $500\text{-}600^\circ\text{C}$. UF_4 може бути одержаний також при осадженні кристалогідрату $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ плавиковою кислотою з розчинів з подальшим обезводненням продукту при 450°C в струмі водню. У промисловості основним способом отримання урану з UF_4 є його кальцієтермічне або магнієтермічне відновлення з виходом урану у вигляді зливків масою до 1,5 т. Зливки рафінуються у вакуумних печах.

Металевий уран або його сполуки використовуються в основному як ядерне паливо в ядерних реакторах. Природна або малозбагачувальна суміш ізотопів урану застосовується у стаціонарних реакторах атомних електростанцій, продукт високого ступеня збагачення - в ядерних силових установках або в реакторах, що працюють на швидких нейтронах. ^{235}U є джерелом ядерної енергії в ядерній зброї. ^{238}U служить джерелом вторинного ядерного пального - плутонію.

2.5 МЕТАЛУРГІЯ ПЛУТОНІЮ

Плутоній (лат. Plutonium), Pu – штучно одержаний радіоактивний хімічний елемент, атомний номер 94; належить до актиноїдів. Відкритий у 1940-1941 рр. американськими ученими Р.Сиборгом, Е.Макмілланом, Дж.Кеннеді і А.Валем, які одержали ізоотп ^{238}Pu у результаті опромінювання урану ядрами важкого водню - дейтонами.

Плутоній - блискучий білий метал, при температурах від кімнатної до 640°C існує в шести алотропних модифікаціях. Алотропне перетворення плутонію супроводжуються стрибкоподібними змінами густини. Унікальна особливість металевого плутонію полягає у тому, що при нагріванні від 310 до 480°C він не розширюється, як інші метали, а стискається. Конфігурація трьох

зовнішніх електронних оболонок атома Pu $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2 7s^2$. Хімічні властивості плутонію багато в чому схожі з властивостями його попередників у періодичній системі - ураном і нептунієм. Плутоній утворює сполуки із ступенями окиснення від +2 до +7. Відомі оксиди PuO, Pu₂O₃, PuO₂ і фаза змінного складу Pu₂O₃ - Pu₄O₇. У сполуках з галогенами плутоній звичайно проявляє ступінь окиснення +3, але відомі також галогеніди PuP₄, PuP₄ і PuCl₄. У розчинах плутоній існує у формах Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO²⁺ (плутоніл – іон), PuO₅³⁺ (плутоніл – іон) і PuO₅³⁻, що відповідають ступеням окиснення від +3 до +7. Ці іони (окрім PuO₅³⁻) можуть знаходитися в розчині одночасно в рівновазі. Іони плутонію всіх ступенів окиснення схильні до гідролізу і комплексоутворення.

Промислове виробництво ²³⁹Pu ґрунтується на взаємодії ядер ²³⁸U з нейтронами в ядерних реакторах. Подальше відділення Pu від U, Np і високорадіоактивних продуктів розподілу здійснюють радіохімічними методами (екстракцією, іонним обміном та ін.) Металевий плутоній звичайно одержують відновленням PuF₃, PuF₄ або PuO₂ парами барію, кальцію або літію. Як матеріал, що ділиться, ²³⁹Pu використовують в атомних реакторах і в атомних і термоядерних бомбах. Ізотоп ²³⁸Pu застосовують для виготовлення атомних електричних батарей, термін служби яких досягає 5 років і більше. Такі батареї можуть застосовуватися, наприклад, в генераторах струму, що стимулюють роботу серця.