

УДК 542.42: 546.792

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Д.С. Умрейко¹, А.А. Зажогин², А.И. Комяк², С.Д. Умрейко¹

¹НИИ ПФП им. А.Н. Севченко, Минск

²Белорусский государственный университет, Минск

STUDY OF THE PROCESSES OF URANIUM OXIDES FORMATION FROM URANATE COMPOUNDS UNDER THE EFFECT OF DOUBLE LASER PULSES

D.S. Umreiko¹, A.A. Zazhugin², A.I. Komyak², S.D. Umreiko¹

¹A.N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Minsk

²Belarus State University, Minsk

В статье представлены результаты спектроскопического исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии последовательных сдвоенных мощных лазерных импульсов на поверхность пористого тела, содержащего микроколичества полиуранатов натрия и аммония. Выявлено, что интенсивность линий урана в эмиссионных спектрах, пропорциональная количеству элемента в плазме, существенно зависит от физико-химических свойств соединений урана. Установлено, что интенсивность линий увеличивается в несколько раз при практически такой же кратности увеличения энтальпии образования соединений. Обсуждены механизмы влияния параметров лазера и процессов в плазме и объеме пористого тела на формирование определенного ионного, атомного и молекулярного состава плазмы и оксидов урана в пористом теле.

Ключевые слова: атомный спектральный анализ, оксиды урана, полиуранаты, интенсивность линий, пористые тела, энтальпия образования.

Spectroscopic analysis of the near-surface laser plasma emerging close to a surface of the cellular body which is affected by serial double powerful laser pulses and contains micro quantities of sodium and ammonium polyuranates has been conducted. As a result, it is shown that the intensity of uranium lines in spectra is proportional to the component amount in plasma and it depends essentially on the physicochemical properties of uranium compounds. It is revealed that the line intensity increases several times with practically the same gain of the enthalpy of compounds formation. Requirements of the influence of laser parameters and processes in plasma and cellular body volume over the formation of certain ionic, atomic and molecular structure of plasma and uranium oxides in the cellular body have been defined.

Keywords: atomic spectral analysis, uranium oxides, polyuranates, line intensity, cellular body, enthalpy of formation.

Введение

Катализаторы и каталитические технологии являются структурно-образующей основой современной химической, нефтехимической и многих других отраслей промышленности. Эффективностью катализаторов определяется уровень энергетических, материальных и капитальных затрат, экология производства, конкурентоспособность продукции. Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так, в работе [1] выполнены исследования ураноксидных катализаторов, нанесенных на различные материалы, их физико-химических каталитических свойств в реакциях окисления метана, бутана и хлорбензола. Показано, что с повышением температуры термообработки до 1000 °С активный компонент катализатора оксид урана, нанесенный на гранулированный Al_2O_3 , переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления.

Многолетний мировой опыт изготовления таблетированного топлива для атомных станций выработал основные технологические приемы получения порошков оксидов урана. Однако, как отмечается в работе [2], производство порошков и керамических таблеток не становится проще, чем в годы его разработки. Связано это не только с тем, что свойства порошков очень сильно зависят от конструктивных особенностей используемого оборудования, но и с условиями конкурентной борьбы за рынки, требующие усовершенствования и удешевления технологий.

Как показали многочисленные исследования последних лет, установление закономерностей объединения атомов и молекул в нано-размерные кластеры, комплексы и агрегаты и умение контролировать условия такого объединения позволят сформировать большое количество новых нано- и микроструктур с заданными свойствами. Наряду с развитием фундаментальных научных теорий данного направления, огромное значение имеет разработка практических способов производства наноразмерных материалов.

Разработка методов получения таких материалов требует знания процессов, происходящих внутри отдельных наноразмерных кластеров при изменении внешних (как физических, так химических) условий.

Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы [3]. Одним из перспективных способов получения нанопорошков оксидов урана может быть способ, основанный на процессе воздействия импульсов лазерного излучения на пористые тела, содержащие различные соединения уранатов (аммония, натрия). В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава.

Целью данной работы являлось изучение влияния параметров лазерного излучения и процессов в плазме и объеме пористого тела, содержащего различные соединения полиуранатов аммония и натрия, на формирование определенного ионного, атомного и молекулярного состава плазмы и оксидов урана в пористом теле.

1 Методика эксперимента

Уранаты различного состава были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел. Для получения осадков уранатов использовались водные растворы уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и гидроокиси (NH_4OH , $NaOH$), которые наносились последовательно на фильтр. Относительные концентрации гидроокисей и уранилнитрата были выбраны в отношении 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0, при которых, в соответствии с данными из работ [4], [5], образуются следующие комплексы урана: $UO_2(OH)NO_3$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3UO_2(OH)_2$; $UO_2(OH)_2$; $Na_2U_7O_{22}$; $Na_2U_4O_{13}$; $Na_2U_2O_7$ и Na_2UO_4 и аналогичные – для NH_4OH . Заметим, что количество образующихся форм соединений намного больше, чем здесь указано. Так, например, для уранатов цезия в этом ряду насчитывается более 10 форм соединений – $UO_2(OH)NO_3$, $UO_2(OH)_2$, Cs_2UO_4 , $Cs_2U_2O_7$, $Cs_2U_4O_{12}$, $Cs_2U_4O_{13}$, $Cs_2U_5O_{16}$, $Cs_2U_5O_{17}$, $Cs_2U_6O_{18}$, $Cs_2U_7O_{22}$, $Cs_2U_9O_{27}$, $Cs_2U_{15}O_{46}$ [6]. В связи с этим для более подробного изучения влияния гидроокиси натрия на образования комплексов уранатов натрия были дополнительно использованы растворы, в которых относительные концентрации гидроокисей и уранилнитрата были равны 0,5; 4,5; 5,0; 5,5.

Система «уран – кислород» представляет собой одну из самых сложных двойных систем. Три оксида урана – диоксид UO_2 , закись-окись U_3O_8 и триоксид UO_3 известны уже более ста лет. Исследования последних 40 лет показали,

что возможно существование монооксида UO , а также таких соединений урана с кислородом, как U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 , эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности существует разнообразие нестехиометрических форм.

При изучении системы «уран–кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами UO_2 – $UO_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано. В системе U–O особый интерес представляет и область $UO_{2,25}$ – $UO_{2,67}$, где достоверно идентифицирован ряд фаз, часть из которых являются весьма устойчивыми – гептаоксиды триурана. Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [7].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса ≈ 15 нс.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха на поверхность пористых образцов с растворами солей уранатов различной концентрации. Энергии импульсов излучения составляли 63 и 46 мДж (соответственно первый и второй импульсы), временной интервал между сдвоенными импульсами – от 0 до 20 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухого остатка растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры (синяя лента) – диаметр пор в них $1 \div 2$ нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8×8 мм² наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем, как описано выше, на поверхность фильтра последовательно наносилось по 20 мкл растворов солей уранилнитрата с концентрацией урана 1% и гидроокисей натрия и аммония различной концентрации.

Синтез оксидов проводился при облучении мишеней сфокусированным лазерным излучением (диаметр пятна облучения ≈ 100 мкм, средняя плотность мощности облучения 10^9 Вт/см²). Цвет пятна после облучения мишени серовато-черный. Образующий продукт по цвету ближе всего к диоксиду урана UO_2 и U_3O_8 . При

использовании растворов меньших концентраций наблюдалась менее контрастная окраска пятен.

Для оценки общей динамики развития процессов лазерной абляции и приповерхностного плазмообразования нами проведены предварительные исследования образцов с растворами солей уранатов аммония большой концентрации в атмосфере воздуха при энергии импульсов излучения 30÷67 мДж и различных временных интервалах (0÷14 мкс).

2 Основные результаты и их обсуждение

В качестве примера на рисунке 2.1 приведены результаты исследований зависимости интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре для отношения концентраций $U:NH_4=1:10$ от величины временного интервала между сдвоенными импульсами от 0 до 14 мкс при различных энергиях лазерных импульсов.

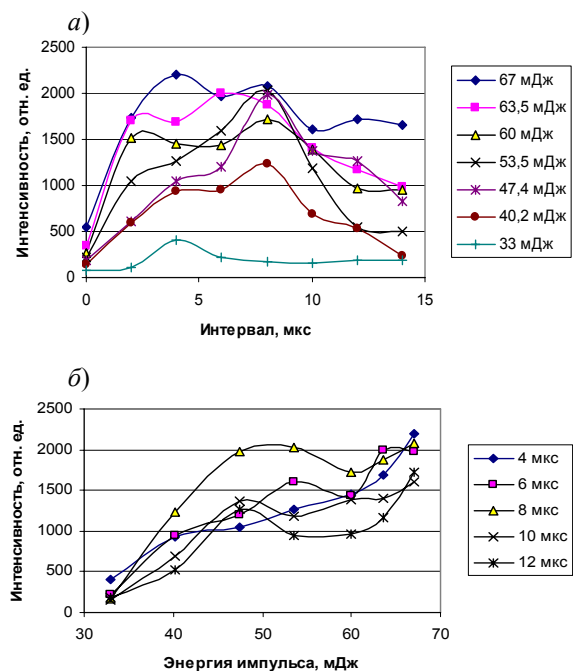


Рисунок 2.1 – Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектрах от интервала между лазерными импульсами (а) и от их энергии (б) (а – при значениях энергии импульсов, указанных в рамке; б – при указанных в рамке значениях интервала между последовательными импульсами)

Для более детального исследования влияния физико-химических свойств уранатов натрия и аммония на интенсивность линий нами проведены исследования зависимости интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектрах от интервала между лазерными импульсами при энергии лазерных импульсов 60 мДж для образцов уранатов с вышеуказанными отношениями ионов натрия и аммония к урану.

На рисунке 2.2 а представлена зависимость максимальной интенсивности линии урана в спектрах солей от отношения концентраций NaOH к U. Как видно из приведенного графика, наблюдается определенная закономерность между интенсивностью линии и количеством добавленного гидроксида натрия. Следует отметить, что в зависимости от условий осаждения состав осадков изменяется, поэтому при одном и том же отношении гидроксидов к урану количество форм уранатов может сильно изменяться. Об этом, в частности, свидетельствует форма кривой, полученной по усредненным результатам пяти точек на образце.

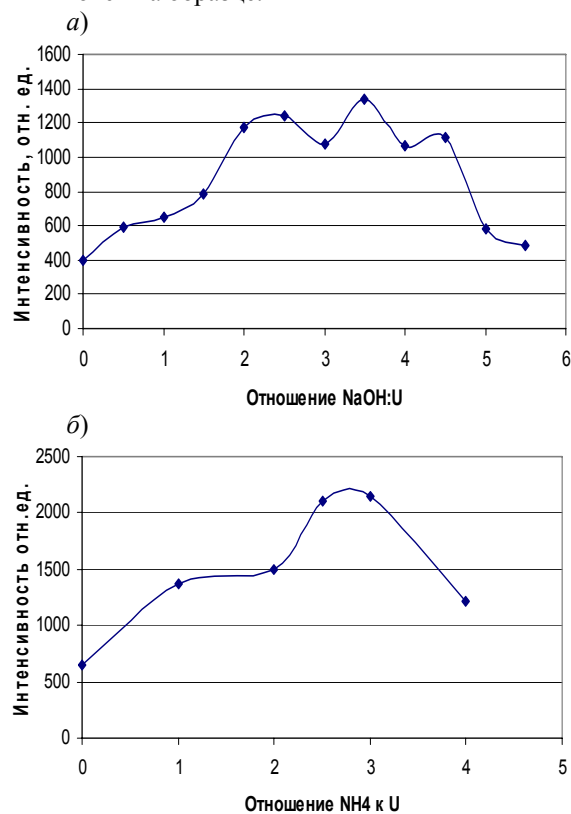


Рисунок 2.2 – Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектрах от отношения концентраций гидроокисей к урану: а – NaOH:U; б – $NH_4:U$

Аналогичные закономерности наблюдаются и для соединений уранатов аммония (рисунок 2.2 б).

Сравнивая результаты, представленные на рисунке 2.2, видим, что интенсивность аналитической линии в спектрах для исследованных солей изменяется в соответствии с рядом (в неравенствах указаны значения отношения концентрации гидроокиси натрия или аммония к концентрации урана) $3,5 > 2,5 > 2 > (3; 4; 4,5) > 1 > 0$. Сопоставляя результаты, представленные на рисунках 2 а и 2 б, с данными по энтальпиям образования для ряда родственных соединений уранатов, приведенными в таблице 2.1, видим, что с

увеличением прочности соединений уранатов интенсивность аналитической линии урана в их спектрах увеличивается. При этом интенсивность линии в спектрах наиболее прочных соединений в несколько раз выше, чем в спектрах уранилнитрата, и примерно пропорциональна количественному изменению энтальпии их образования.

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. Вблизи поверхности образца с сухим остатком солей, содержащих в качестве компонентов металлы, пробой факела эрозийных металлических атомарных паров и нанокластеров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения над значением, необходимым для образования факела [12]. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования накладываются процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образующихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения и движущихся навстречу второму импульсу. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах, – нагрев и испарение аэрозольных частиц, ионизация образовавшихся паров. Большинство авторов рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий повторный пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [13].

Ударные и тепловые волны, образующиеся при пробое пылевой плазмы, воздействуют на поверхность образца в месте облучения, приводя к дополнительному его нагреванию при сжатии. Об этом, в частности, свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные при исследованиях пробивки пластинок алюминия: средняя скорость пробивки при задержке второго импульса на 10 мкс достигает величины ≈ 7 мкм/имп [14], что больше чем на порядок превышает значение, полученное при моноимпульсном воздействии [15]. Отсюда следует, что средняя температура мишени в зоне облучения значительно выше, чем при моноимпульсном воздействии. Увеличение температуры приводит к активизации диффузионных процессов. Поэтому даже при небольшом увеличении температуры (на $(100\div 200)^\circ\text{C}$) и времени воздействия легко кипящие элементы и соединения (в нашем случае – вода, аммиак, натрий) легко испаряются с поверхности и с несколько большей глубины,

чем при воздействии только оптического облучения. Так, в работе [16] сообщалось, что аммоний полностью удаляется при нагревании аммонийуранатных соединений при $(350\div 400)^\circ\text{C}$.

Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц обуславливает высокие скорости взаимодействия частиц и быстрое протекание реакций ($10^{-5}\div 10^{-8}$) с. Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной плазме характеризуется чрезвычайно высокой скоростью охлаждения реакционной системы, находящейся в высокотемпературном состоянии, – она существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения ультрадисперсных порошков. Вследствие этого размер образующихся частиц уменьшается [17]. В объеме пористой среды за счет воздействия излучения и ударных волн также происходит интенсивное образование оксидов урана, так как пары урана горят на воздухе уже при $(150\div 250)^\circ\text{C}$ [18]. Выбирая энергию импульсов и интервал между ними, можно управлять процессами поступления соединений урана как в плазму, так и в объем пористого тела.

Заключение

Таким образом, в результате спектроскопических исследований приповерхностной лазерной плазмы, образующейся вблизи поверхности пористого тела, содержащего в микро- и нанокolicестве соли урана, при воздействии на нее двух последовательных импульсов (интервал между ними $(0\div 20)$ метода) мкс) показали перспективность использования лазерно-химического метода для получения нанокластеров оксидов урана из уранатов как в воздухе, так и в объеме пористого тела. Установлено, что интенсивность линий увеличивается в несколько раз при практически такой же кратности увеличения энтальпии образования соединений. Следовательно, указанные режимы работы перспективны для использования их в целях повышения чувствительности атомно-эмиссионного спектрального анализа урана.

В зависимости от состава исходных соединений использование данного метода даст возможность получения как нанопорошков чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава, используя смешанные соединения.

Таблица 2.1 – Энтальпия образования различных соединений уранатов

Соединение	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	Rb_2UO_4	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
$-\Delta H_{\text{f}, 298}^0$, кДж/моль	1377,0	1920,6	3196,6	5570,0	9430,0	1539,0
Источник информации	[8]	[9]	[10]	[6]	[6]	[11]

ЛИТЕРАТУРА

1. *Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана* / З.Р. Исмагилов [и др.] // Кинет. Катал. – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 544–553.
2. *Жиганов, А.Н.* Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива / А.Н. Жиганов, В.В. Гузеев, Г.Г. Андреев. – Томск : STT. – 2002. – 326 с.
3. *Курина, И.С.* Исследование свойств модифицированного диоксида урана. / И.С. Курина, В.В. Попов, В.Н. Румянцев В.Н. // Атомная энергия. – 2006. – Т.101, № 5. – С. 347–352.
4. *Шевченко, В.Б.* Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М. : Госатомиздат, 1961. – С.250 – 253.
5. *Ипполитова, Е.А.* Исследования в области химии урана / Е.А. Ипполитова, Н.И. Печурова, Е.Н. Грибенник. – М. : Изд-во МГУ, 1961. – С. 96–107.
6. *The Cs-U-O phase diagram and its application to uranium-plutonium oxide fast reactor fuel pins* / D.C. Fee [et al.] // Report ANL-76-126. Illinois, 1977. – 31 p.
7. *Петрунин, В.Ф.* Стабильность ультрадисперсных порошков оксидов урана при герметичном хранении и температурной обработке / В.Ф. Петрунин, А.Ф. Федотов // Научная сессия МИФИ. – 2006. – Т. 9. – С. 198.
8. *Гороновский, И.Т.* Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев : Наукова думка, 1987. – С. 300.
9. *Cordfunke, E.H.P.* The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 3 / E.H.P. Cordfunke, P.A.G. O'Hare. – International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978. – 83 p.
10. *Термохимия диуранатов щелочных металлов* / Е.А. Медина [и др.] // Вестник Нижегородского госуниверситета. – 2007. – № 4. – С. 72–74.
11. *Fanrong, Chen.* The Gibbs free energies and enthalpies of formation of uranium (VI) phases: An empirical method of prediction / Chen Fanrong, R.C. Ewing, S.B. Clark // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P.650–664.
12. *Анисимов, С.И.* Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 301–333.
13. *Воробьев, В.С.* Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями / В.С. Воробьев // УФН. – 1993. – Т. 163, № 12. – С. 51–83.
14. *Фадаиян, А.Р.* Эффекты низкорогового пробоя металлов одиночными и сдвоенными лазерными импульсами / А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин // Вестн. БГУ. Серия. 1. – 2009 – № 2. – С. 12–15.
15. *Биберман, Л.М.* Ионизационная релаксация за сильными ударными волнами в газах / Л.М. Биберман, А.Х. Миацаканян, И.Т. Якубов // УФН. – 1970. – Т. 102, № 3. – С. 431–462.
16. *Серебренникова, О.В.* Применение ДТА для изучения свойств осадков полиураната аммония, порошков и таблеток UO_2 , полученных по нано- и штатной технологиям / О.В. Серебренникова, И.С. Курина // Материалы научной школы «Всероссийская научная школа для молодых ученых «Реакторы на быстрых нейтронах» (г. Обнинск, 26 – 30 октября 2009 г.) – Обнинск : ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ». – С. 148–155.
17. *Смирнов, Б.М.* Кластерная плазма / Б.М. Смирнов // УФН. – 2000. – Т. 170, № 5. – С. 495–534.
18. *Химия актиноидов* ; под ред. Д.Д. Каца, Г.Т. Сиборга, Л. Морсса. – М. : Мир. – Т. 1. – 1991. – 522 с.

Поступила в редакцию 21.12.11.