

УДК 546.791

ХИМИЯ

А. Н. ЦВИГУНОВ, Л. М. КОВБА, Е. В. ЗУБОВА,
В. В. САВРАНСКИЙ, Г. Л. ОПАРНИКОВ

О ВЛИЯНИИ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАКИСИ — ОКИСИ УРАНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 30 VI 1972)

Нередко негидростатические напряжения существенным образом влияют на фазовые и химические превращения в твердых телах. Нами было высказано предположение ⁽¹⁾, что полиморфное превращение $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-U}_3\text{O}_8$ также вызвано негидростатическими напряжениями, возникающими тем или иным образом в $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

При комнатной температуре и давлении свыше 20 кбар нами были получены образцы закиси — окиси урана, на рентгенограммах которых помимо линий исходной фазы $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (основная) присутствовали линии $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ (примесь), $\alpha\text{-U}_2\text{O}_{5+x}$ (примесь) и кубической фазы U_3O_8 (следы). Поэтому можно было предполагать, что при высоких давлениях и комнатной температуре возможны более сложные фазовые превращения, чем рассмотренные в ⁽¹⁾.

В настоящей работе приведены результаты исследования фазовых превращений закиси — окиси урана ($\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$) при комнатной температуре и сложных негидростатических напряжениях: одновременное сжатие и сдвиг. Сдвиговая и сжимающая компоненты создавались в процессе измельчения $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ в шаровой мельнице ⁽²⁾. Исходная закись — окись урана ($\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$) получалась прокаливанием до постоянного веса при 650°С гидрата перекиси урана. Рентгенограммы измельченных образцов закиси — окиси урана снимались в фокусирующей камере — монохроматоре и дифрактометре УРС-50и (излучение CuK_α). В течение первых 20 час. измельчения рентгенографическое исследование проводилось через каждый час, а затем с интервалом 4—10 час.

После 2 час. измельчения $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ на дифрактограмме стали заметны линии $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$. Однако полного превращения $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-U}_3\text{O}_8$ не наблюдалось. Нам представляется, что данные Герак ⁽³⁾ о почти полном превращении $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ошибочны. Вероятно, в ⁽³⁾ не совсем верно были проиндентифицированы линии двухфазного образца закиси — окиси урана: $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ и $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$. Так, одной из наиболее характерных и ярких линий $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (1.3.0) приписан маловероятный индекс сверхструктурной линии $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ (1.1.2). Поэтому совпадающим линиям $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ и $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ были приписаны лишь индексы $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$. На дебаеграммах образцов закиси — окиси урана, подвергнутых измельчению в течение двух часов, наряду с линиями $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ была заметна очень размытая и слабая линия (1.1.1) кубической фазы. С увеличением времени измельчения количество кубической фазы возрастало. Через неделю $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ почти полностью перешла в кубическую фазу состава $\text{UO}_{2.67}$. Вместе с этим в процессе измельчения наблюдалось образование в виде примеси $\alpha\text{-U}_2\text{O}_{5+x}$. Измельчение закиси — окиси урана сопровождается адсорбцией заметного количества воды. На кривой нагревания кубической $\text{UO}_{2.67}$ присутствовало три эффекта: эндотермический (100—150°), объясняющийся удалением адсорбированной воды, экзотермический (330°) и эндотермический при 660°.

Второй эффект соответствует окислению $\text{UO}_{2,67}$ (кубическая фаза) до гексагональной фазы $\alpha\text{-UO}_{2,85}$, а третий — распаду этой фазы до U_3O_8 . Хорошо закристаллизованные образцы кубической фазы получались при повторном измельчении $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, полученной после отжига в течение суток при 750° смеси фаз $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ и $\text{UO}_{2,67}$ (куб.), образовавшейся в результате измельчения закиси — окиси урана в течение 72 час. Индифференцирование рентгенограммы $\text{UO}_{2,67}$ (куб.) показало, что она имеет гранецентрированную решетку с $a = 5,418 \text{ \AA}$. На элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы $\text{UO}_{2,67}$, $\rho_{\text{рентг}} = 11,72 \text{ г/см}^3$.

Состояния со сложными негидростатическими и постоянно меняющимися напряжениями часто реализуются в земной коре (⁴). В какой-то степени они аналогичны возникающим в процессе измельчения закиси — окиси урана в шаровой мельнице. Вероятно, это одна из причин того, что у природных окислов урана в широкой области составов сохраняется кубическая решетка.

Таким образом, у $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ при комнатной температуре и негидростатических напряжениях возможны два фазовых превращения. Одно из них $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-U}_3\text{O}_8$ протекает в основном под воздействием сдвиговых напряжений (⁴). В результате чего образуется менее плотная полиморфная модификация закиси — окиси урана ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$). Сжатие и сдвиг способствуют второму фазовому превращению, при этом образуется более плотная и устойчивая при высоком давлении и температуре кубическая фаза $\text{UO}_{2,67}$.

Необычные условия образования $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ явились, по-видимому, одной из причин открытия новых полиморфных модификаций закиси — окиси урана $\delta\text{-U}_3\text{O}_8$ (⁵), $p\text{-U}_3\text{O}_8$ (⁶), $H\text{-U}_3\text{O}_8$ (⁷).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Цвигунов, Л. М. Ковба, *Радиохимия*, **14**, 769 (1972). ² Л. Б. Левенсон. Машины для обогащения полезных ископаемых, 1935. ³ R. Heger, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **32**, 3793 (1970). ⁴ В. В. Белоусов, *Структурная геология*, М., 1971. ⁵ M. D. Karkhanavala, A. M. George, *J. Nucl. Mater.*, **19**, 267 (1966). ⁶ S. Steeb, D. Brucklacher, *J. Less-Common Metals*, **11**, 263 (1966). ⁷ T. Sato, *Bull. Tokyo Inst. Techn.*, **56**, 21 (1963).