

Р. П. РАФАЛЬСКИЙ, В. А. АЛЕКСЕЕВ, Л. А. АНАНЬЕВА,
Н. А. РАССКАЗОВ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ
В СИСТЕМЕ УРАН — КИСЛОРОД ($\text{UO}_{2,2}$ — $\text{UO}_{2,6}$)
В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 150—350° С**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 22 V 1975)

Как показывают результаты лабораторных исследований фазовых отношений в «сухой» системе уран — кислород (¹⁻³), в области составов от $\text{UO}_{2,0}$ до $\text{UO}_{2,7}$ при невысоких температурах стабильны фазы, близкие к UO_2 , U_4O_{11} и U_3O_8 . Кроме того, получены тетрагональные фазы, близкие по составу к U_3O_7 , которые образуются только при окислении UO_2 и U_4O_{11} и считаются метастабильными. Кубическая фаза UO_{2+x} стабильна лишь выше 250—300° С, причем значение x уменьшается с понижением температуры от ~0,20 при 1000° до ~0,04 при 400° С (⁴); охлаждение приводит к образованию вместо UO_{2+x} двух фаз: UO_2 и U_4O_{11} . Вместе с тем в природе окислы урана образуются преимущественно при температурах ниже 250—300° С (⁵⁻⁷) путем осаждения из водных растворов. Имея кубическую решетку UO_2 , они характеризуются различным соотношением О/У, которое меняется в широких пределах и достигает 2,7—2,9 (⁸). Таким образом, несмотря на то, что по экспериментальным данным кубическая фаза UO_{2+x} с $x > 0,01$ —0,05 нестабильна в низкотемпературной области, она не только встречается в природе, но и сохраняется в природных условиях геологические периоды времени. С другой стороны, указанные выше фазы, получаемые в лаборатории при относительно низких температурах, по-видимому, не встречаются среди природных образований.

Фазовые отношения в системе уран — кислород в водной среде фактически не изучались, хотя присутствие воды может существенно влиять на кинетику и механизм протекающих в системе реакций. Последнее подтверждают экспериментальные данные. Так, окисление UO_2 при 87—177° С водой, содержащей кислород, приводит к образованию $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ (⁴) без промежуточных фаз (U_3O_7 и U_3O_8), характерных для «сухого» окисления. При восстановлении шестивалентного урана в гидротермальных условиях в ряде случаев образуются осадки, имеющие кубическую структуру, но пониженный, по сравнению со стехиометрической UO_2 , параметр решетки (⁹), что, вероятно, указывает на относительно высокие отношения О/У. Имеющиеся данные отрывочны, в связи с чем авторами настоящей работы экспериментальным путем была изучена возможность образования кубической фазы UO_{2+x} в присутствии воды при температурах 150—350° С и определен предельный состав этой фазы.

Исходный осадок получали из карбонатного раствора уранила восстановлением сероводородом при 100° С. По результатам химических анализов* влажного осадка, промытого дегазированным бидистиллятом в атмосфере азота, его валовый состав соответствовал $\text{UO}_{2,22}$. Осадок дисперсный, после высушивания в вакууме быстро окисляется на воздухе, однако дает на рентгенограммах диффузные линии UO_2 . В водной суспензии окисление протекает значительно медленнее, что было использовано для получения осадков

* Определения выполнялись ферро-фосфатно-ванадатным методом (¹⁰), с точностью не хуже ±0,5% относительных.

с разным отношением О/У. Окисление производили при комнатной температуре путем промывания осадка на стеклянном фильтре водой, насыщенной кислородом, или пропусканием газообразного кислорода через суспензию осадка. Окисленные осадки помещали в виде водной суспензии в кварцевые ампулы, которые откачивали форвакуумным насосом и отпаивали. Затем ампулы выдерживали при одной из температур (в скобках —

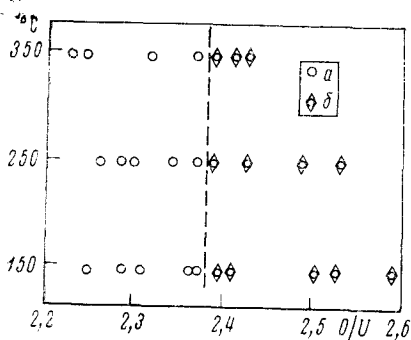


Рис. 3. Области существования фаз в водной среде: а — UO_{2+x} , б — $\text{UO}_{2+x}\text{U}_3\text{O}_8$

минимальное и максимальное время выдержки, час.): 150° (1000—2000), 250° (210—400), 350°C (6—60). После быстрого охлаждения и вскрытия ампулы, из нее немедленно отбирали часть осадка, которую тут же растворяли в фосфорной кислоте для определения четырехвалентного и общего урана. Кроме того, капли суспензии осадка наносили на предметное стекло для изучения в оптическом микроскопе, а в некоторых случаях также на сеточки для последующего электронно-микроскопического изучения, которые проводились немедленно. Оставшийся осадок высушивали в вакууме, после чего он сразу подвергался рентгенографическому анализу на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием $K\alpha\text{Cu}$ -излучения. В некоторых случаях в осадке определяли общее содержание воды. По окончании названных выше анализов вновь проводили химическое определение отношения О/У, теперь уже в сухих осадках.

По данным рентгенографического анализа, которые полностью подтверждаются наблюдениями в электронном микроскопе, осадки состава $\text{UO}_{2,22}$ — $\text{UO}_{2,38}$ после прогрева при любой температуре содержат только кубическую фазу с параметром элементарной ячейки, понижающимся с увеличением отношения О/У от 5,446 до 5,408 Å. Наблюдалось некоторое расширение дифракционных пиков из-за малого размера кристаллитов, но асимметричность пиков, а тем более их расщепление, обусловленные присутствием тетрагональной фазы, не были замечены. Признаки присутствия этой фазы не были обнаружены и в экспериментах, продолжительность которых была значительно меньше указанной при описании условий проведения опытов. По данным электронно-микроскопических наблюдений, размер частиц осадков кубической фазы UO_{2+x} после прогрева при 150° не превышает 100 Å, при 350°C —300 Å (рис. 1). Содержание в осадках воды, определявшейся методом Пенфильда, понижается от 2,0—2,2 вес. % (150°) до 0,6 % (350°C). Установлено, что сухие осадки быстро поглощают влагу из воздуха и можно предполагать, что определяемая в них вода является адсорбционной. Изменение ее содержания, вероятно, связано с изменением степени дисперсности осадков (рис. 1, 2 см. вкл. к стр. 1143).

В осадках валового состава $\text{UO}_{2,38}$ — $\text{UO}_{2,60}$ наряду с кубической фазой присутствует ромбическая U_3O_8 , кристаллы которой, размером 1—4 мкм, имеют разную форму: эллипсоидальную, чечевицеобразную, прямоугольную и др. Из-за сравнительно большого размера кристаллов U_3O_8 наиболее чувствительным методом обнаружения малых количеств этой фазы оказался метод оптической микроскопии (рис. 2).

Полученные данные представлены на рис. 3, где отражены результаты химических определений отношения О/У во влажных осадках. Следует отметить, что окисление на воздухе сухих осадков после прогрева происходило гораздо медленнее, чем исходных: разница в кислородных коэффициентах влажных и высушенных осадков, анализ которых производился сразу после съемки на дифрактометре прогревавшихся при 350° , составля-

ла в среднем 0,01; прогревавшихся при 250°—0,02, при 150°—0,03. Длительное окисление на воздухе высушенных прогретых осадков состава UO_{2+x} не приводило к появлению на дифрактограммах каких-либо дополнительных пиков; по-видимому, при этом образуются рентгеноаморфные высшие окислы урана.

Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о возможности образования и сравнительно длительного существования в водной среде при температурах 150—350°С кубической фазы UO_{2+x} , предельный состав которой не зависит от температуры и соответствует $UO_{2,33}$. Тетрагональные фазы в этих условиях не образуются. В осадках, имеющих валовый состав от $UO_{2,33}$ до $UO_{2,60}$, наряду с кубической фазой присутствует ромбическая закись-окись урана.

Значительные отличия полученных данных от результатов исследования «сухой» системы, вероятно, объясняются особенностями кристаллизации из раствора, при которой значительную роль играет поверхностное натяжение образующихся фаз⁽¹¹⁾. Не исключено влияние малого размера кристаллитов на расширение области нестехиометрии фазы UO_{2+x} . Подобное явление было изучено для двуокиси циркония⁽¹²⁾

Поступило
31 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Uranium Dioxide Properties and Applications US AEC, G. Belle (Ed.), Washington, 1961. ² Н. М. Воронов и др., Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений, М., Атомиздат, 1971. ³ В. Г. Власов и др., Кислородные соединения урана, М., Атомиздат, 1972. ⁴ J. Saito, J. Nucl. Mater., v. 51, № 1, 112 (1974). ⁵ А. И. Тугаринов, В. Б. Наумов, Геохимия, № 2 (1969). ⁶ Е. И. Котов и др., В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений, М., «Наука», 1970, стр. 146. ⁷ Н. В. Мельников и др., В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений, М., «Наука», 1968, стр. 388. ⁸ М. В. Соболева, И. А. Пудовкина, Минералы урана, М., Госгеолтехиздат, 1957. ⁹ Р. П. Рафальский, Физико-химическое исследование условий образования урановых руд, М., Госатомиздат, 1963. ¹⁰ В. К. Марков и др., Уран, методы его определения, М., Атомиздат, 1960. ¹¹ В. А. Киркинский, ДАН, т. 192, № 5 (1970). ¹² J. Livage, K. Doi, C. Mazieres, J. Am. Ceram. Soc., v. 51, № 6, 349 (1968).

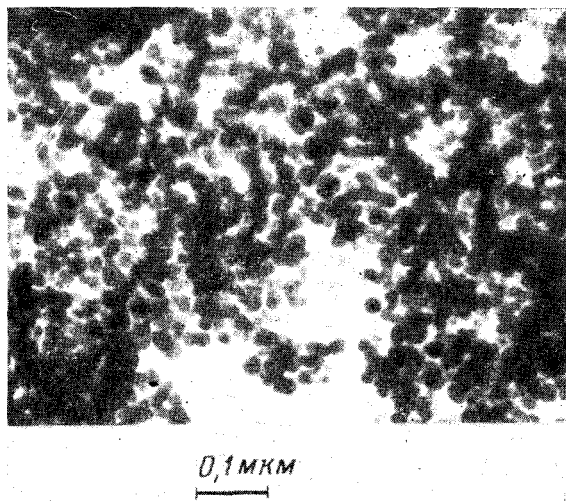


Рис. 1. Частицы кубической фазы $\text{UO}_{2,32}$; $t=350^\circ\text{C}$ (30 час.)

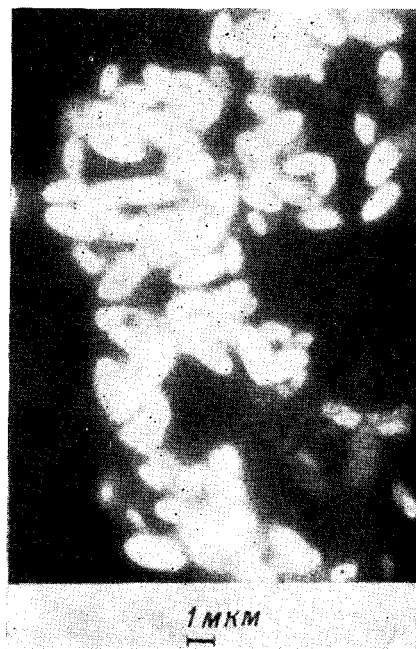


Рис. 2. Кристаллы U_3O_8 ; $t=350^\circ\text{C}$ (60 час.)

К статье Н. Г. Молевой и Н. А. Ватолина, стр. 1141

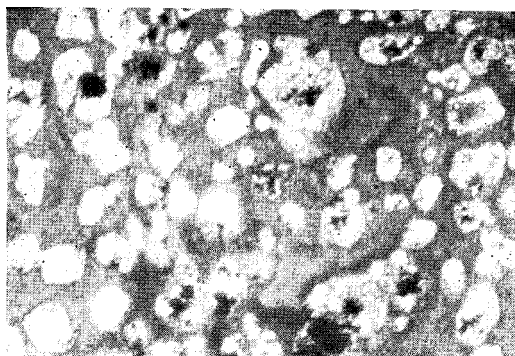


Рис. 1. Микроструктура ванадийсодержащего конвертерного шлака, окисленного при температуре 700°C . Светло-серые изометричные зерна — шпинелид, темно-серые — силикат. 300X

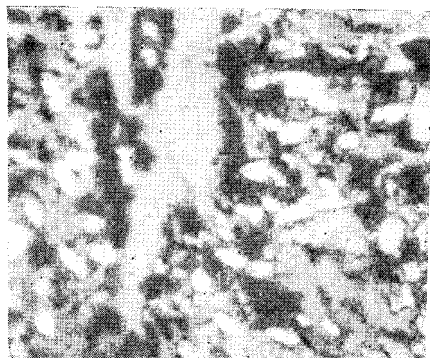


Рис. 4. Микроструктура шлака, окисленного при 800°C . Серое — легкоплавкая составляющая на основе V_2O_5 , светлое — высокожелезистая фаза R_2O_3 , темно-серое — кристаллит. 200X