

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА В ПЛАЗМЕ И ПОРИСТЫХ МИШЕНЯХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА, ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Д.С. Умрейко¹⁾, Ж.И. Булойчик²⁾, С.Д. Умрейко¹⁾, А.И. Комяк²⁾

¹⁾НИИ ПФП им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет

пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, тел. 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Экспериментально, методом атомно-эмиссионной многоканальной спектromетрии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1), исследован процесс формирования эрозионной плазмы при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов ($\lambda=1064$ нм) на поверхность пористых твердых тел (ПТТ), содержащих в объеме различные соединения четырехвалентного урана ($U(SO_4)_2$, UCl_4 , $U(C_2O_4)_2$). Показано, что управлять процессами плазмохимического образования и выхода оксидов урана из объема ПТТ можно изменяя, как параметры лазерного излучения (плотность падающей энергии лазерного излучения, время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса), так и выбором соединения четырехвалентного урана. Показано, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью и объемом ПТТ существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности мощности падающего излучения ($\lambda=1064$ нм, длительность одиночного импульса 15 нс) изменением энергии накачки (энергия накачки 10-15 Дж, энергия излучения 20-60 мДж) скорость образования оксидов урана (UO_2 , U_3O_8) постепенно возрастает, а затем практически не изменяется. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

Введение

Среди тяжелых металлов уран занимает одно из первых мест. В природе он преимущественно существует в виде кислородных соединений, независимо от типа минерала или состава раствора.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых типов катализаторов, в частности на основе урана. Урановые катализаторы в исходном состоянии могут содержать соединения трех-, четырех-, пяти- или шестивалентного металла. Это предполагает большее разнообразие в составе активных центров, чем при использовании производных лантанидов, имеющих, как правило, трехвалентное состояние. Для катализаторов существенное значение имеет поверхность. Чем больше поверхность, тем эффективнее осуществляется каталитический процесс. Дисперсность наноматериала в большой мере зависит от способа и технологии получения его.

Кроме каталитических свойств наноразмерных оксидов урана, размерные эффекты дают большую эффективность при изготовлении таблеток для твэлов. В частности, было показано [1], что добавление незначительного количества (до 0.3 масс.%) наночастиц (10-20 нм) UO_2 может существенно изменить свойства спрессованной таблетки в отношении теплопроводности. Полагают, что подобный эффект связан со значительным уменьшением температуры плавления наноразмерных частиц диоксида урана по сравнению с микрофазами, вследствие чего процесс спекания таблетки, возможно, сопровождается образованием некоторого количества жидкой фазы.

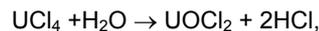
Более четверти века назад было предложено применять распыленные в активной газовой среде мелкодисперсные урансодержащие частицы для преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения [2].

Из-за чрезвычайно сложных технических проблем и жестких требований к ядерной безопасности при работе с радиоактивными аэрозолями экспериментально такой метод ядерно-оптического преобразования энергии практически не исследован.

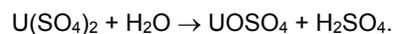
Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы. Одним из перспективных способов получения нанопорошков оксидов урана может быть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

Основная часть

Получение окислов урана из сульфатов и хлоридов четырехвалентного урана связано с рядом трудностей технологического и аппаратного характера. Тетрахлорид урана на воздухе притягивает влагу и взаимодействует с ней по реакции



Сульфат четырехвалентного урана также притягивает влагу и гидролитически расщепляется водой с образованием малорастворимого основного сульфата четырехвалентного урана по реакции



Как видно из приведенных уравнений, уже на воздухе указанные соединения образуют кисло-

родсодержащие соединения урана, естественно было предположить, что при воздействии высоких температур, существующих в приповерхностной лазерной плазме, процесс образования оксидов урана может быть эффективным. Следует также отметить, что соединения четырехвалентного урана имеют полосы поглощения в области длин волн, генерируемых неодимовым лазером ($\lambda_{ген} = 1064$ нм). Следует ожидать, что в этом случае поглощение лазерного излучения будет значительно больше, чем для соединений уранила, не имеющих в этой области полос поглощения [3].

Физические свойства триоксида урана зависят лишь от температуры прокалывания и скорости подъема температуры. Так, водяной пар при 600 °C превращает тетрахлорид урана в закись-окись урана [4]. Подобные превращения характерны и для тетрасульфата урана.

Все отмеченные закономерности разложения соединений четырехвалентного урана характерны для статических условий. Значительно более эффективно процесс протекает в неравновесных условиях.

Для проведения таких исследований нами использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя 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 спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей уранилнитрата различной концентрации в атмосфере воздуха при энергии импульсов излучения 20–67 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами равном 8 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры (синяя лента) — диаметр пор 1–2 нм. Для проведения экспериментов кусочки фильтра размером 8×8 мм² наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей уранилнитрата различной концентрации.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл раствора исследуемого элемента с концентрацией урана 5%. Синтез оксидов проводился при облучении мишеней сфокусированным лазерным излучением средней плотности мощности облучения $2 \cdot 10^9$ Вт/см². Цвет пятна после облучения мишени с концентрацией урана 5% сероваточерный. Динамика процессов образования оксидов урана в плазма приведена на рис. 1.

Согласно [4] образуемый продукт по цвету ближе всего к диоксиду урана UO_2 и U_3O_8 . Для меньших концентраций урана цвет пятен менее контрастен.

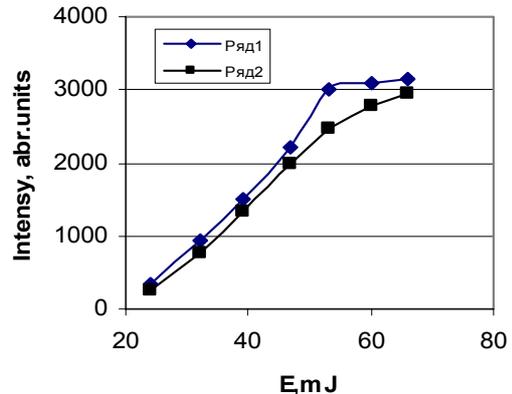


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре от энергии лазерных импульсов: ряд 1 – сульфат урана; ряд 2 – хлорид урана.

Из приведенных на рис. 1 зависимостей видно, что для сульфата урана поступление урана в плазму несколько выше, чем для хлорида урана. Ранее в [6] нами был сделан вывод о том, что это качественно соответствует тому факту, что положение полос поглощения для сульфата несколько ближе к длине волны генерации, чем для хлорида. В то же время близкое подобие этих кривых может быть вызвано и тем фактом, что при получении их на фильтрах возможно получение гидролизированных форм четырехвалентного урана с соответствующими хлорид- или сульфат-лигандами.

В водных растворах солей U(IV) полярные молекулы воды весьма успешно конкурируют с ацидо-заместителями, вытесняя их из внутренней сферы. Это способствует образованию в растворах разнообразных комплексных форм U(IV). Под влиянием сильного электростатического поля четырехзарядного урана координированная молекула воды легко диссоциирует с отщеплением протона, что приводит к образованию гидролизированных форм соединений урана (гидроксо-комплексных соединений). Подобные гидролитические реакции при недостаточной кислотности и низкой концентрации ацидо-заместителей весьма успешно конкурируют с основными реакциями комплексообразования, если иметь в виду заполнение внутренней сферы только кислотными остатками.

Так, к примеру, общая черта сульфатных комплексных соединений – это то, что U(IV) с сульфато-группами образует недостаточно прочную внутреннюю сферу, на которую оказывают значительное воздействие внешние факторы (в случае растворов – общая концентрация компонентов, избыток или недостаток сульфато-групп, температура, кислотность, присутствие других лигандов и т.д.).

Оксалатные комплексы U(IV), относятся к числу наиболее устойчивых соединений. Они очень легко образуются и, в отличие от хлоридов,

сульфатов и других соединений, в воде почти не гидролизуются, а U(IV) в них окисляется только под действием сильных окислителей. Такую устойчивость можно объяснить высокой прочностью связи урана с оксалато-группами.

Для проверки влияния указанных фактов на интенсивность линий нами были синтезированы образцы оксалатов и сульфатов (для уменьшения влияния гидролиза сульфат урана получен через сульфат цинка) четырехвалентного урана

Результаты представлены на рис. 2.

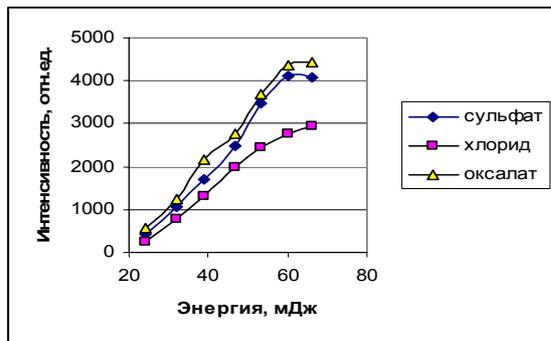


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре от энергии лазерных импульсов в комплексах четырехвалентного урана.

Как видно из полученных кривых интенсивность линий в спектрах для более прочных соединений четырехвалентного урана намного вы-

ше, чем для хлоридного и, по-видимому, гидролизованых форм комплексов урана.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего nano количества металла, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали перспективность использования лазернохимического метода для получения нанокластеров оксидов урана, как в объеме пористого тела, так и воздушной атмосфере при воздействии сдвоенными лазерными импульсами.

Список литературы

1. Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н. // Атомная энергия. – 2006 -101, № 5. – С. 347
2. Miley G.H., McArthur D., DeYuong R., Prelas M. //Fission reactor pumped la-ser: History and prospects: Proceedings Conferences 50 Years with nuclear fission. Washington 25-28 April. Pub. American Nuclear Society. – 1989 - P.333.
3. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Мн. БГУ. – 1981 - 432 с.
4. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н.. Технология урана. М. – 1961 - С.250-253.
5. Петрунин В.Ф., Федотов А.Ф.. //Научная сессия МИ-ФИ – 2006. – 2006 - Том 9. - С. 198.
6. Умрейко Д.С, Комяк А.И., Умрейко С.Д. // Материалы 8-й международной конференции Взаимодействие излучения с твердым телом «ВИТТ-2009» 23-25 сентября 2009 г. С.233-234.

SYNTHESIS OF ULTRADISPERSE URANIUM OXIDES FROM TETRAVALENT URANIUM COMPOUNDS SUBJECTED TO HIGH-POWER DOUBLE LASER PULSES

D.S. Umreiko¹⁾, J.I. Bulochik²⁾, S.D. Umreiko¹⁾, A.I. Komyak²⁾

¹⁾A.N. Sevchenko Research Institute for Applied Physical Problem, 7 Kurchatov St., Minsk, Belarus

²⁾Belarusian State University, 4 Pr. Nezavisimosti, 2220030 Minsk, phone 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

The process of the erosion plasma formation under the effect of high-power double laser pulses ($\lambda=1064$ nm) on the surface of porous solid bodies (SB) containing within their bulk different compounds of tetravalent uranium ($U(SO_4)_2$, UCl_4 , $U(C_2O_4)_2$) was studied experimentally by the atomic-emission multichannel spectrometry method using a LSS-1 spectrometer. It was found that the plasmochemical formation and egress of uranium oxides out of the SB bulk may be controlled by changes in laser radiation parameters (incident energy, delay time in the second pulse arrival) as well as by selection of the tetravalent uranium compounds. It was shown that interactions between radiation and the surface or bulk of SB are significantly dependent on the method of changing the incident power density for a single pulse. When the incident power density of radiation ($\lambda=1064$ nm, length of a single pulse 15 ns) was changed due to variations in the pumping energy (pumping energy 10-15 J, radiation energy 20-60 mJ), the formation rate of uranium oxides (UO_2 , U_3O_8) was gradually increased and then was practically invariable. The obtained results were discussed and explained.