

УДК 542.42: 546.792

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

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ НИТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

¹НИИ ПФП им. А.Н.Севченко БГУ Беларусь 220030 Минск, ул. Курчатова, 7

²Белорусский государственный университет, Беларусь 220030 Минск, пр-т Независимости, 4,
zajogin_an@mail.ru

Исследования в области нанокластеров и наносистем лежат в основе создания новой технологии XXI века – нанотехнологии. Кластерные катализаторы позволяют развивать новые направления управления конверсией и селективностью каталитических реакций за счет размера кластера и взаимодействия его с матрицей. 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.

Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами, а структура и дисперсность наноматериала существенно зависит от способа их получения. В частности, было показано [1], что добавление незначительного количества (до 0,3 масс.%) наночастиц (10-20 нм) UO₂ позволяет изготовить спеченные таблетки необычной микроструктуры, с высокой плотностью и теплопроводностью. Сделано предположение, 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].

Применение мелкодисперсных урансодержащих частиц по сравнению с традиционно применяющимися методами гетерогенной ядерной накачки активных газовых сред может повысить долю энергии, выносимой осколками деления из конденсированной фазы в газовую среду, в десять и более раз. Это создает предпосылки для повышения эффективности преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения.

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.

Получение окислов урана из нитратов уранила связано с рядом трудностей технологического и аппаратурного характера. Термическая диссоциация гексагидрата нитрата уранила протекает по уравнениям:



Физические свойства трехокиси урана зависят лишь от температуры прокаливания и скорости подъема температуры [3]. Медленное и быстрое нагревание гексагидрата нитрата уранила при температуре 350–400 °С приводит к образованию треокиси урана с насыпным весом 2,8 – 4,2 г/см³ соответственно. Первый из образцов обладает значительно большей реакционной способностью, чем второй. Размер кристаллов трехокиси урана колеблется в пределах около одного микрона. Все отмеченные закономерности разложения уранилнитрата характерны для статических условий. Значительно более эффективно процесс протекает в неравновесных условиях.

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 последнего времени показали, что возможно существование монооксида UO , а также таких соединений урана с кислородом, как U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 и что 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 – $\text{UO}_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано. В системе U-O особый интерес представляет и область $\text{UO}_{2,25} \dots \text{UO}_{2,67}$, где достоверно идентифицирован ряд фаз, часть из которых являются весьма устойчивыми это гептаоксиды триурана. Окисление UO_2 на воздухе до форм U_3O_7 и U_3O_8 , интенсивно исследовали в последние 40 лет вследствие особой важности сухого хранения и последующего захоронения отработанного ядерного топлива, хранения порошка, а так же некоторых вопросов переработки топлива. Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [4].

Диоксид урана UO_2 (точнее, $\text{UO}_{2(x)}$) – нестехиометрическое соединение может иметь состав от $\text{UO}_{1,6}$ до $\text{UO}_{2,25}$. Кристаллическая двуокись урана представляет собой порошок от бурого до черного цвета.

Триоксид урана UO_3 – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана. UO_3 – оранжево-желтый порошок, существующий в одной аморфной и пяти кристаллических формах, плотностью 5,92 – 7,54 г/см³.

Закись-окись урана U_3O_8 – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного.

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 нитратов уранила. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава.

Для проведения 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 регулируемыми 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.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов уранилнитрата нами выбраны беззольные фильтры (синяя лента) — диаметр пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8x8 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%, 0,5%, 5.10⁻²% и 5.10⁻³%. Синтез оксидов проводился при облучении мишени расфокусированным лазерным излучением (диаметр пятна облучения ≈ 1 мм, средняя плотность мощности облучения 2.10⁸ Вт/см²). Цвет пятна после облучения мишени с концентрацией урана 5% светлооранжевый. Согласно выше описанному образуемый продукт по цвету ближе всего к триоксиду урана UO_3 и U_3O_8 . Для меньших концентраций цвет пятен менее контрастен.

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 30-67 мДж и различных временных интервалах (0-20 мкс). В качестве примера на рис. 1а приведены результаты исследований зависимости интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре для концентрации 5% от временного интервала между сдвоенными импульсами равном 0-14 мкс при различных энергиях лазерных импульсов. На рис. 1б, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре от энергии лазерных импульсов.

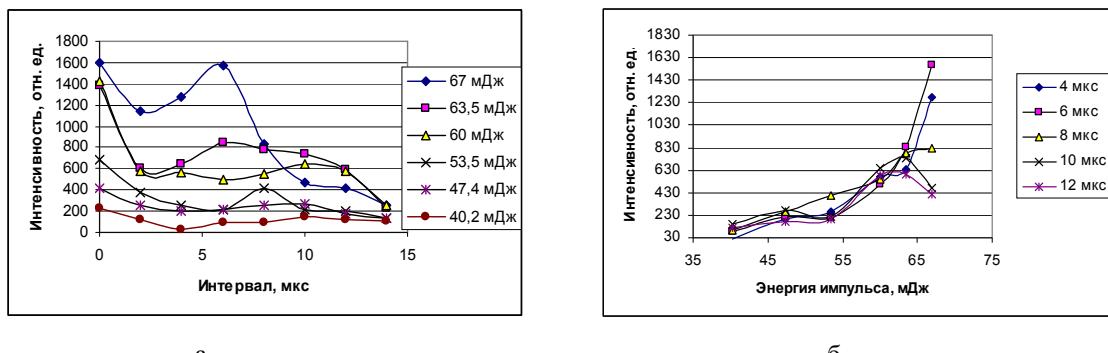


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектрах: а - от интервала между лазерными импульсами для различных энергий их (в рамке); б - от энергии лазерных импульсов при различных интервалах между импульсами (в рамке).

Как видно из приведенных примеров наиболее оптимальным между импульсным интервалом является интервал 4-10 мкс. При большой энергии лазерных импульсов может быть использован и нулевой интервал.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего микро- и нано количества соединений уранила, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали перспективность использования лазернохимического получения нанокластеров оксидов урана в объеме пористого тела при воздействии на него сдвоенными лазерными импульсами с одновременной возможностью определения содержания урана с хорошей чувствительностью.

Литература

1. Курина И.С., Попов В.В, Румянцев В.Н. //Атомная энергия. – 2006.- Т.101, № 5. – С. 347-352.
2. Miley G.H., McArthur D., DeYoung 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.333-340.
3. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. М. - 1961.
4. Петрунин В.Ф., Федотов А.Ф. //Научная сессия МИФИ – 2006. - Том 9. - С. 198-203.