

УДК 542.42: 546.792

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ НИТРАТНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫМИ  
ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**

А.П. Зажогин, Д.С. Умрейко\*, А.И. Комяк, А.А. Зажогин  
Белорусский государственный университет  
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4  
\*НИИ ПФП им. А.Н. Севченко  
220108, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7  
zajogin\_an@mail.ru

**Аннотация:** Спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего микро количества уранилнитрата с органическими лигандами, при воздействии на него последовательных сдвоенных мощных лазерных импульсов показали возможность формирования определенного ионного, атомного и молекулярного состава плазмы и форм оксидов урана в ней, используя органические лиганды с различным количеством метильных групп в них.

**Ключевые слова:** атомный спектральный анализ, оксиды урана, уранилнитрат, интенсивность линий, пористые тела, органические лиганды.

Более четверти века назад было предложено применять распыленные в активной газовой среде мелкодисперсные урансодержащие частицы для преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения [1-3].

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.

В то же время, согласно [2] исследования влияния мелкодисперсных частиц на протекание кинетических процессов в плазме инертных газов, возбуждаемых осколками деления, представляют значительный научный интерес с точки зрения перспектив использования аэрозольных сред в качестве лазерно-активных сред для лазеров с ядерной накачкой (ЛЯН). Для эффективной работы таких систем необходимо использование мелкодисперсных частиц с радиусом порядка 10 нм, за счет существенного уменьшения ослабления излучения крупными пылевыми частицами. В

работе этих же авторов [3], отмечается, что наиболее перспективным для применения в активных средах лазеров с ядерной накачкой представляется использование нанокластеров диоксида урана и металлического урана, несколько хуже других его форм (окси-закиси урана, трехокси урана). В работе [4] предложен состав активной среды, представляющей собой газовую смесь из аргона и ксенона в соотношении 200:1 при давлении от 0,5 до 1 атм при комнатной температуре с добавкой пыли с размерами пылинок примерно равных 20 нм из металлического урана или его химических соединений. Концентрация пыли изменяется в пределах от  $10^{10}$  до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Соединения урана с кислородом являются наиболее прочными и термодинамическими устойчивыми его соединениями и имеют весьма важное значение в технологии производства ядерного горючего. Разработан ряд технологически хорошо отработанных методов их получения из различных соединений урана [5].

В то же время, следует отметить, что получение нанокластеров окислов урана из уранатов аммония связано с рядом трудностей технологического и аппаратурного характера. Средний размер получаемых частиц, как правило, не менее 100 нм, которые при этом быстро слипаются в агрегаты с размерами частиц вплоть до 100-200 мкм [5]. Физические свойства трехокси урана получаемой из уранилнитрата зависят от температуры прокаливания и скорости подъема температуры [5]. Медленное и быстрое нагревание гексагидрата нитрата уранила при температуре 350-400 °С приводит к образованию трехокси урана с насыпным весом 2,8-4,2 г/см<sup>3</sup> соответственно. Размер кристаллов трехокси урана колеблется в пределах около одного микрона. Все отмеченные закономерности разложения уранилнитрата характерны для статических условий.

Окисление  $UO_2$  на воздухе до форм  $U_3O_7$  и  $U_3O_8$ , интенсивно изучалось за последние 40 лет вследствие особой важности сухого хранения оксида урана и последующего захоронения отработанного ядерного топлива, хранения порошка и т.д. Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [6]. При очень высокой дисперсности двуокись урана пирофорна.

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, а также в ряде случаев при наличии восстановительной атмосферы, по-видимому, и чистого урана.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы 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). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры с диаметром пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером  $8 \times 8$  мм<sup>2</sup> наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносилось по 25 мкл растворов солей уранилнитрата с органическими растворителями большой донорной способности (диметилформамидом (ДМФА), диметилсульфоксидом (ДМСО) и гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА)). Выбор указанных органических соединений обусловлен тем, что при взаимодействии с гексагидратом уранилнитрата они полностью вытесняют воду из первой координационной сферы уранила и при высокой температуре будут разлагаться на составляющие и поддерживать более восстановительную атмосферу, чем вода. То есть в данном случае можно предполагать образование урансодержащих нанокластеров с наименьшим содержанием кислорода.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектromетрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с высушенными растворами нитратов уранила с органическими лигандами в атмосфере воздуха при энергии импульсов излучения 50 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами от 0 до 20 мкс. При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл исследуемого раствора с концентрацией урана 5 %. Диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила примерно 100 мкм.

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности ионной линии урана в спектрах от интервала между импульсами для исследуемых соединений уранилнитрата.

При анализе приведенных спектров обращает на себя внимание низкая интенсивность линий в спектре комплекса уранилнитрата с ГМФТА. Отмеченное отличие в какой-то мере согласуется с тем фактом, что количество метильных групп (органическая составляющая) в ГМФТА в три раза превышает количество таких групп в ДМФА и ДМСО. Для более подробного изучения этого вопроса нами были изучены спектры в области проявления линий циана, так как при наличии большого количества углерода в приповерхностной плазме в воздушной атмосфере идет его интенсивное образование. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности линии циана CN 388,34 нм в спектрах указанных соединений.

Из сопоставления кривых видно, что интенсивность полосы циана в спектрах комплексов уранилнитрата с ГМФТА существенно выше по сравнению с остальными. Это в какой-то мере соответствует изменению состава окружающей атмосферы, в сторону более восстанавливающего характера ее.

Плазмохимический метод получения УДП (ультрадисперсный порошок) оксидов урана обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Кроме того, 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 приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций ( $10^{-3}$ – $10^{-7}$  с). Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

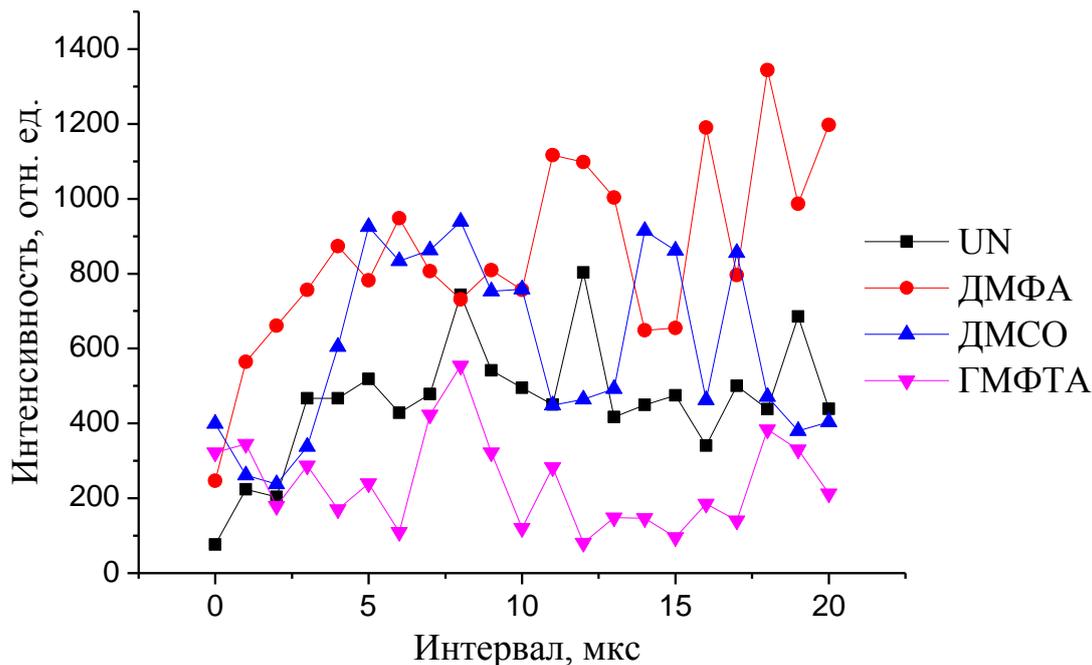


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии U II ( $\lambda = 385,958$  нм) в спектрах уранилнитрата с органическими лигандами от интервала между лазерными импульсами

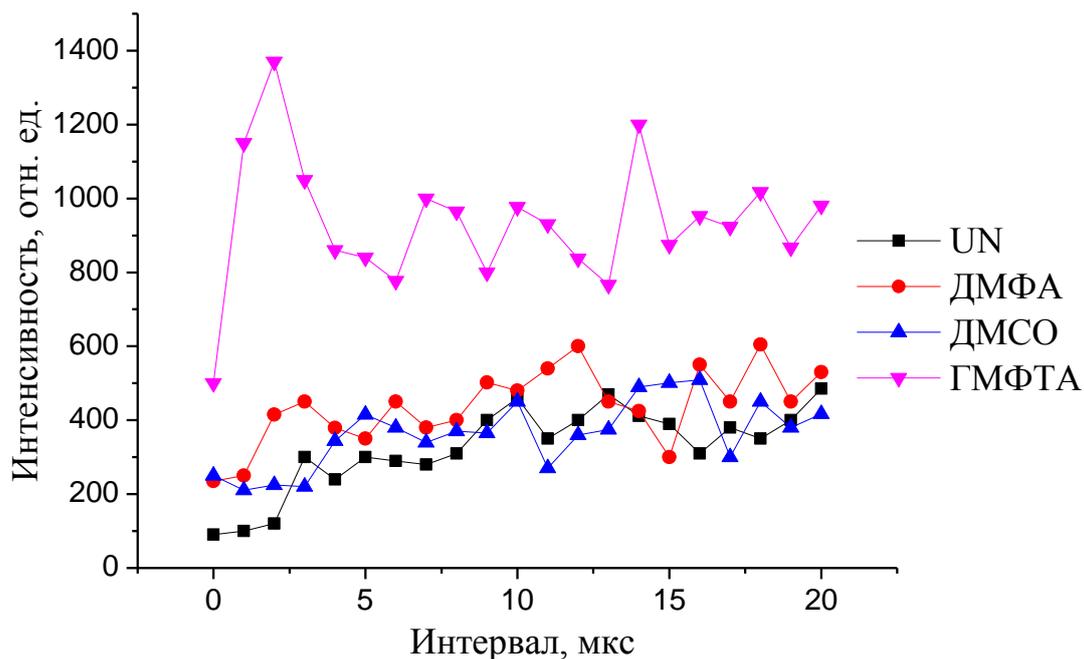


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы циана с  $\lambda = 388,34$  нм в спектрах уранилнитрата с органическими лигандами от интервала между лазерными импульсами

Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной плазме характеризуется чрезвычайно высокими скоростями охлаждения высокотемпературного состояния реакционной системы; она существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения

ультрадисперсных порошков. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования изученных соединений, помещенных в пористую среду с последующим воздействием на них сдвоенными лазерными импульсами для получения нанокластеров урана и его оксидов непосредственно в объеме лазерной трубки. Изменяя энергию и интервал между импульсами возможно будет управлять концентрацией наночастиц в активной зоне лазера.

#### **Библиографический список:**

1. **Miley, G.H.** Fission reactor pumped laser: History and prospects / G.H. Miley, D. McArthur, R. DeYuong, M. Prelas. // Proceedings Conferences 50 Years with nuclear fission, Washington (25-28 April 1989). – Washington, D.C. and Gaithersburg, Maryland: National Academy of Sciences, and National Institute of Standards and Technology, 1989. – P. 333-342.
2. **Будник, А.П.** Математическое моделирование кинетических процессов в гелий-аргоновой ядерно-возбуждаемой плазме, содержащей нанокластеры химических соединений урана / А.П. Будник, В.А. Косарев. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2011. – Т. 11. [www.chemphys.edu.ru / 2011-02-01-004.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/2011-02-01-004.pdf).
3. **Будник, А.П.** Математическое моделирование кинетических процессов в гелий-аргоновой ядерно-возбуждаемой плазме, содержащей нанокластеры химических соединений урана / А.П. Будник, В.А. Косарев, В.П. Лунев. // Препринт ФЭИ-3141. Обнинск, 2008. – 23 с.
4. **Будник, А.П.** Расчетно-теоретические исследования методом Монте-Карло оптических и нейтронно-физических свойств аргон-ксеноновой газовой среды, содержащей нанокластеры урана и его химических соединений / А.П. Будник, В.П. Лунев. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2011. – Т. 11. [www.chemphys.edu.ru / 2011-02-01-006.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/2011-02-01-006.pdf).
5. **Шевченко, В.Б.** Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М.: Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники, 1961. – С. 250-253.
6. **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: Молекулярно-селективные и нелинейные явления и процессы. Перспективные наукоемкие технологии. Физика, химия и компьютерная разработка материалов. Физическая химия растворов. Ультрадисперсные (нано-) материалы. – М.: Издательство: НИЯУ МИФИ, 2006. – С.198-199.