

УДК 546.791 : 542.49

В. Г. СЕВАСТЬЯНОВ, В. П. СОЛОВЬЕВ, В. А. МАРЧЕНКО, В. Г. КАСЬЯНОВ,
П. Е. ГАЙВОРОНСКИЙ

БЕСТИГЕЛЬНАЯ ЗОННАЯ ПЛАВКА УРАНА

Ранее нами показаны теоретические пределы очистки некоторых радиоактивных веществ, в том числе и урана [1], что позволяет ставить задачу их глубокой очистки, в частности для получения стандартных образцов радиоактивных металлов.

Одним из наиболее чистых и известных препаратов металлического урана является стандартный образец *JAERI-U4* [2], полученный в Японском исследовательском институте атомной энергии — суммарное содержание примесей менее $4 \cdot 10^{-3}$ мас.%, из них — $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% неметаллов (углерод, азот, кремний, фосфор, бор) и менее $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% металлов. На основании этих данных содержание основного компонента было оценено как 99.993 мас.% [3]. Методом кулонометрического анализа данного образца доказано [2], что содержание металла в нем превышает 99.995 мас.%. Американский образец (*New Brunswick Laboratory*) [4] содержит 99.973 ± 0.004 мас.% (доверительная вероятность 0.95) урана (по данным Национального бюро стандартов).

Менее чистый препарат металлического урана предлагает фирма «Merck» ФРГ (99.95 мас.% урана при анализе на 18 микропримесей элементов, из них 0.024 мас.% составляют металлы и 0.026 мас.% — неметаллы (бор, углерод, азот, кремний, фосфор).

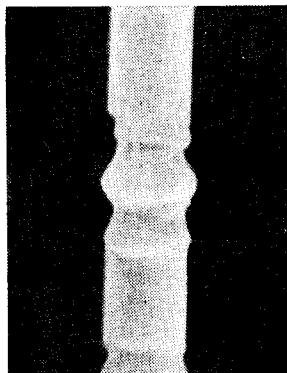
Относительно других высокочистых металлов не очень большая чистота современных образцов металлического урана указывает несомненно на трудности его очистки.

Ряд работ посвящен анализу отдельных примесей в высокочистом и ядерночистом уране (конкретная степень чистоты урана, как правило, не указывается): определение кобальта на уровне 10^{-6} мас.% [5, 14, 15], определение ниобия, родия, рутения, тантала, вольфрама и циркония на уровне $(0.1-1.0) \cdot 10^{-3}$ мас.% [6], анализ на фтор до 10^{-3} мас.% [7, 8, 12]; определение циркония и тория в интервале $(1-5) \cdot 10^{-3}$ мас.% [12] и $5 \cdot 10^{-6}$ мас.% циркония [13], а также анализ на следовые количества кадмия, серебра, золота, ртути, свинца, висмута [10, 11] в уране и его соединениях, определение кальция $(2 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2})$ мас.% в уране [16].

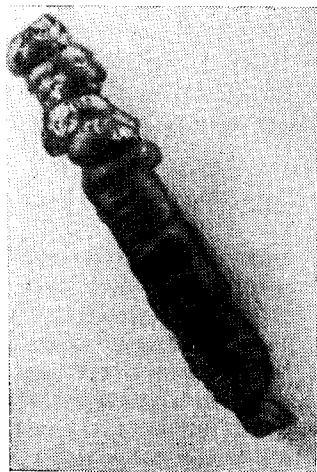
Уран, как и любое вещество, можно доочищать, применяя химические превращения или используя для этого лишь фазовые переходы вещества. Поскольку жидкий уран обладает очень низким давлением паров до 2300 К, $p=10$ Па, мы сочли целесообразным провести оценку возможности очистки металла на основе фазового перехода твердое тело—жидкость, осуществляя процесс методом бестигельной зонной плавки.

Зонная плавка образца урана. В первом варианте метода два урановых стержня диаметром 8 и длиной по 70 мм были смонтированы в цанговых зажимах в камере установки вертикальной бестигельной зонной плавки *JEBZ-2* (Япония). Предварительно поверхность урана была очищена от окислов в растворе концентрированной азотной кислоты (1 : 1), образцы были тщательно промыты дистиллированной

водой и сразу же были высушены в вакууме. При достижении вакуума $5 \cdot 10^{-4}$ Па был включен зонный нагрев, источники которого — электроны кольцевого вольфрамового катода (анодное напряжение составляло 3 кВ). После расплавления урана жидкая зона его оседала вниз (рис. 1). На поверхности образца образовывался тонкий слой окисла, который не удалялся при выдерживании металла в расплавленном состоянии 10—

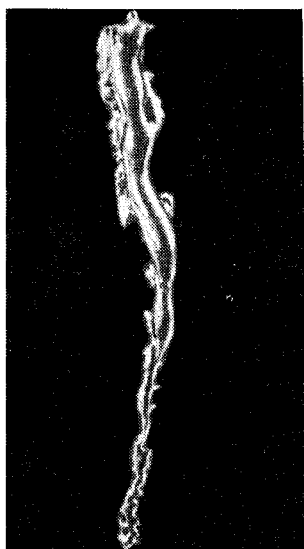


1



2

Рис. 1. Урановый стержень. Зона плавления на установке С-2.



3

Рис. 2. Урановый стержень после бестигельной зонной плавки на установке С-701.

Рис. 3. Образец за кристаллизовавшегося урана (слившийся на подложку), образующегося при его плавлении на установке С-701.

—15 мин. Даже при неполном проплавлении образца жидкий металл заметно оседал вниз. Таким образом, в вакууме около $5 \cdot 10^{-4}$ Па на поверхности расплавленного урана образовывалась окисная пленка и расплавленная зона силами поверхностного натяжения не удерживалась. Налет сконденсировавшихся паров урана не обнаружен.

Во втором варианте зонной плавки урана очищенный с поверхности металл (см. выше) закрепляли в установке для зонной плавки С-701, приварив к урановому стержню ($\varnothing 10$ мм, $L=70$ мм) хвостовики из молибдена, вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Процесс зонной плавки проходил трудно, так как все попытки расширить проплавленную зону заканчивались сливом ее на танталовый экран. В результате нескольких попыток был выбран

режим, который давал ширину расплавленной зоны $1.5 \div 2$ мм. На поверхности зоны и в этом случае образовывалась пленка окислов, образец во время плавки не всучивался, видимого испарения металла не наблюдалось, выделения газов не обнаружено. Попытки перегреть зону заканчивались ее сливом. В результате получили образец урана (рис. 2), имеющий двойной проход расплавленной зоны (в одном направлении снизу вверх) со скоростью $0.8 \div 1$ мм/мин. Камера была вскрыта через 4 ч после плавки. При вскрытии обнаружено, что образец с поверхности окислен, а металл, слившийся на танталовую подложку, блестящий (рис. 2, 3).

Результаты анализа

Анализ металла на микропримеси проводили методом искровой масс-спектрометрии на приборе МХ 3301 на 17 металлов и 5 неметаллов (кремний, фосфор, хлор, мышьяк, иод).

Анализировали уран до переплава, образец, подвергнутый зонной плавке на установке С-701, а также капли, образовавшиеся в процессе зонной плавки. Результаты анализа показывают, что суммарное содержание ряда микропримесей (алюминия, кремния, марганца, железа, никеля, меди, свинца) снижается с 0.8 до 0.4 ат.%. Наиболее эффективно удаляются микропримеси свинца, меди, кремния. Переплавленный стержень урана оказался более чистым, чем застывшие капли.

Известно [17], что длина l устойчивой (не растекающейся) расплавленной зоны стержня диаметром d (при условии $l=d$) пропорциональна корню квадратному из отношения поверхностного натяжения σ расплава к плотности расплава ρ

$$l \sim \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \quad (1)$$

(g — ускорение силы тяжести).

По правилу Этвеша для жидкостей $\sigma \sim (T_{кр} - T)$, где $T_{кр}$, T — критическая температура и температура, при которой измеряется σ . Используя правило Гульдберга $T_{кр} = 3/2 T_{кип}$, получим $\sigma \sim 3/2 T_{кип} - T$. Используем это соотношение для оценки длины расплавленной зоны (электропроводящая жидкость), с учетом (1) получим

$$l \approx \frac{1.5T_{кип} - T}{\rho g}$$

Поскольку в рассматриваемом случае $T \gg T_{пл}$, поэтому

$$l \approx \Delta = \frac{1.5T_{кип} - T_{пл}}{\rho g}$$

Для урана величина Δ близка (меньше) к величине Δ вольфрама, у которого длина устойчивой расплавленной зоны позволяет осуществлять бестигельную плавку [18]. Поэтому, по-видимому, основной причиной плохой устойчивости расплавленной зоны в случае урана является образование слоя поверхностных соединений (которые и понижают поверхностное натяжение расплава); уменьшить образование и воздействие последних можно, скорее всего, применяя более высокий вакуум (инертная среда: гелий; аргон; давление $10^{-10} - 10^{-12}$ Па, поскольку нам представляется невозможным подобрать восстановительную среду, разрушающую соединения урана, возникающие на поверхности стержня) и поддерживая расплавленную зону переменным электромагнитным полем.

Бестигельная зонная плавка оказывается достаточно эффективной для доочистки металлического урана. Это подтверждено тем, что после двух проходов расплавленной зоны в среднем содержание микропримесей в образце урана уменьшилось в 2 раза (с 0.8 до 0.4 ат.%). То, что расплав-

ленная зона плохо удерживалась поверхностными силами и происходило образование пленки химических соединений на поверхности металла, явилось основной трудностью осуществления процесса.

Л и т е р а т у р а

- [1] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П. — *Радиохимия*, 1979, т. 21, № 3, с. 451.
- [2] Такака Т., Yoshimori Т. — *Bunseki Kagaku*, 1975, vol. 24, N 10, p. 614.
- [3] Ueno K. — *Kagaku to kogyo*, 1976, vol. 29, N 2, p. 101.
- [4] Goode G. C., Herrington J., Jones W. T. — *Analyt. Chim. Acta*, 1967, vol. 37, N 4, p. 445.
- [5] Motomizu S. — *Analyst*, 1975, vol. 100, N 1186, p. 39.
- [6] Toei Toyoji, Motomizu Shoji, — *Analyst.*, 1976, vol. 101, N 1204, p. 497.
- [7] Hashitani Hiroshi, Yoshida Hideo, Adachi Takeo, — *Bunseki Kagaku*, 1975, vol. 24, N 7, p. 452—454.
- [8] Alduan F. A., Capdevila C. — *Anales de Quimica*, 1974, vol. 70, N 7—8, p. 601—605.
- [9] Мелентьев В. П., Овечкин В. В. — *Атомная энергия*, 1975, т. 38, № 5, с. 263.
- [10] Matic-Dobrosavljevic J. S. — *Bulletin de la Societe Chimique Beograd*, 1973, vol. 38, N 5—6, p. 367.
- [11] Кукишева Т. Н., Большакова А. С., Ефимова Н. С. — *Радиохимия*, 1976, т. 18, № 3, с. 428.
- [12] Weber de D' Alessio A., Raquel Zucal. — *Comision Nacional de Energia Atomica. Argentina. Buenos Aires*, 1975, N 396, p. 3—12.
- [13] Cazotti Raul Inacio u. a. — *Publ. IEA*, 1976, N 401, p. 14.
- [14] Moraes Sergio de, Abrao Alcidio. — *Anal. Cemistry*, 1974, vol. 46, p. N 12, p. 1812.
- [15] Stulikova M., Adam J. — *Talanta*, 1974, vol. 21, N 11, p. 1203.
- [16] Dixit R., Kapoor S. K., Deshpande S. S. — *Z. anal. Chem.*, 1976, Bd. 280, N 3, s. 201—203.
- [17] Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. — М.: Мир, 1974, с. 222.
- [18] Ковтун Г. П., Ажаж В. М. Металлы особой чистоты. — I. Физические методы рафинирования тугоплавких металлов (W, Mo, Re, Ru, Os, Nb, V). Харьков, ХФТИ, 1978.

(Получено 12 II 1980)