

PROCESY PŘI TEPELNÉM ZPRACOVÁNÍ GELŮ NA SLINUTÝ OXID URANIČITÝ, MODELOVANÉ TERMICKOU ANALÝZOU

I. Sušení a kalcinace

HANUŠ LANDSPERSKÝ, VÁCLAV URBÁNEK

Ústav jaderného výzkumu, 250 68 Řež

Došlo 7. 3. 1978

Termogravimetrická analýza a dilatometrie byly použity ke studiu procesů probíhajících při sušení a kalcinaci gelů kysličníku uranového na vzduchu. Gely byly sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě, při teplotě 220 °C v řízené atmosféře nebo azeotropickou destilací s CCl_4 . Průběh tepelného rozkladu gelu závisí nejen na způsobu sušení, nýbrž i na prostředí, v němž sušicí proces probíhá. Jestliže probíhá sušení takovým způsobem, aby po odstranění větší části vody, čpavku a popř. vedlejších produktů želatinace vznikla pórovitá struktura, je možno gely dále zpracovávat kalcinací, redukcí a slinaváním na celistvé neporušené kuličky hutného kysličníku uraničitého. Pomocí dilatometrické analýzy bylo prokázáno, že při přechodu sloučeniny UO_3 na U_3O_8 existuje ještě další stupeň tepelného rozkladu, projevující se rozměrovou změnou v okolí teploty 520 °C a provázený i změnou barvy.

ÚVOD

Příprava keramických jaderných palivových materiálů, založená na metodě sol-gel, dosáhla v posledních letech velkého rozvoje. Svědčí o tom jednak velké množství publikací na toto téma, jednak uspořádání několika významných mezinárodních konferencí [1]—[3]. Také v Ústavu jaderného výzkumu, Řež byla této problematice věnována pozornost, o čemž svědčí řada článků, soustředěných např. v publikacích [4]—[6]. Při studiu procesů probíhajících při tepelném zpracování gelů na slinutý kysličník uraničitý bylo použito s úspěchem termické analýzy, a to jak k modelování vlastních procesů, tak i k charakterizaci produktů v jednotlivých stadiích jeho zpracování. Zatímco publikaci výsledků vývoje technologie slinutého kysličníku uraničitého byla věnována řada sdělení [4]—[8], nebyly výsledky získané pomocí metod termické analýzy doposud souhrnně publikovány. Protože se domníváme, že tyto metody mohou výrazně pomoci při modelování procesů zpracování gelů na slinuté materiály obecně, byly dosažené výsledky shrnuty do tohoto sdělení.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly studovány dva typy gelů, označené jako typ B a E podle klasifikace navržené Baranem [9]. Tyto gely byly připraveny vnitřní želatinací roztoků dusičnanu uranuly s močovinou a urotropinem při teplotě 90 °C [5], [10]. Čerstvě připravené gely byly pak tepelně zpracovány následujícím postupem: sušení, kalcinace, redukce a slinování.

K sušení gelů byly použity tyto postupy:

- a) sušení na vzduchu při 20 °C do konstantní váhy (označení V);
- b) sušení na vzduchu v atmosféře vlastních rozkladných produktů při lineárně

stoupající teplotě [15—90 K h⁻¹] do 220 °C s následující výdrží do konstantní váhy (označení S);

c) azeotropická destilace s organickou kapalinou nemísitelnou s vodou (označení D).

Termoanalytické techniky

1. Termogravimetrická analýza byla prováděna na přístroji Derivatograph MOM do 800 °C za nuceného průtoku vzduchu rychlostí 8 cm³ min⁻¹ v Pt kelímkách při rychlosti vzestupu teploty 3—5 K min⁻¹.

Kromě toho se při studiích redukce používalo komerční směsi Ar + H₂, obsahující podle údajů výrobce okolo 5 % vo líku, nebo vodík čistý, zbavený kyslíku a vlhkosti čistěním přes katalyzátor BTS a molekulové síto, popř. dusík označení „žárovkárenský“. Tato měření se prováděla na přístroji Termanalyzer I, Mettler, do teplot 1300 °C při nuceném průtoku plynného média rychlostí 3 cm³ s⁻¹ v kelímku ze slinutého korundu.

2. Dilatometrie byla uskutečňována na dilatometru vlastní konstrukce, skládajícího se z [1] trubkové pece, v níž byl umístěn nosič vzorku a jejíž oba konce byly uzavřeny speciálními průhlednými uzávěry, z [2] regulátoru teploty a měřidla teploty (termočlánek) a z [3] katetometru KM-8. Teplota se měřila vně trubky a pomocí kalibračního grafu určovala teplota vzorku. Katetometr dovozoval reprodukovatelnost měření průměru kuličky ± 1 —2 μ m.

K nutné kontrole fyzikálně chemických vlastností produktů v jednotlivých stadiích zpracování bylo použito stanovení velikosti kuliček, distribuce velikostí, hustoty, pórovitosti a distribuce pórů pomocí rtuťové tlakové porometrie, stanovení měrného povrchu a chemického složení. Popis těchto metodik lze nalézt v práci [2]. Kvalita materiálu byla dále kontrolována slinovací zkouškou ve směsi Ar + H₂ do teploty 1400 °C. Byla hodnocena především dosažená hustota, celistvost kuliček, přítomnost makrodefektů na povrchu kuliček a velikost zrn z nábrusů.

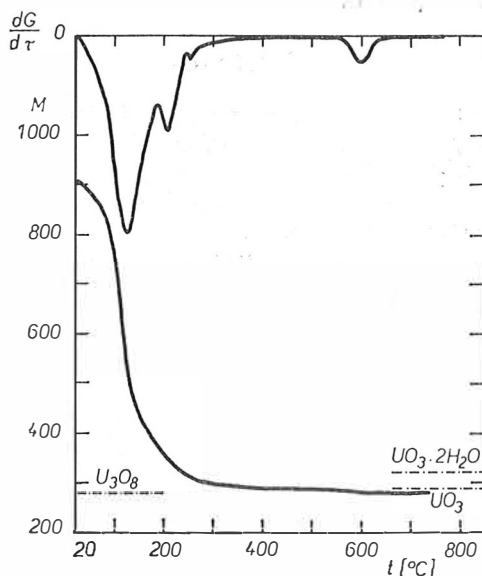
VÝSLEDKY A DISKUSE

Sušení

Pomocí metody termické analýzy byl studován průběh sušení postupem S tím způsobem, že vzorek byl zahříván při lineárně stoupající teplotě a hodnoceny změny hmotnosti, popř. křivka DTA a DTG. Průběh sušení gelu typu E při rychlosti vzestupu teploty 3 K min⁻¹ na vzduchu do 800 °C (spojen s kalcinací) je uveden na obr. 1 jako průběh závislosti zdánlivé molekulové hmotnosti M na teplotě a křivkou DTG. Z křivky DTG je patrné, že tepelný rozklad probíhá v několika stupních: První stupeň, charakterizovaný prvním minimem na křivce DTG při teplotě 120—130 °C, představuje uvolňování většiny těkavých produktů (vody a éřavku, okludovaných v gelu, části produktů rozkladu vedlejších produktů želatinace a produktů rozkladu nezreagované močoviny s urotropinem; v našem případě však bylo vyloučení vedlejších produktů natolik dostatečné, že se vliv jejich úbytku hmotnosti na křivce TG nemohl výrazně projevit).

Při teplotě 180—200 °C se na křivce DTG projevuje maximum, které indikuje v okolí této teploty existenci chemické definované sloučeniny. Izotermními pokusy při 120 °C bylo po dlouhodobé výdrži prokázáno, že získaná látka má zdánlivou molekulovou hmotnost 345,9, což za předpokladu, že jde o sloučeninu UO₃.

. $m(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)$, známou z literatury [14], odpovídá hodnotě $m = 3,3$. Průběh křivky DTG při dalším vzestupu teploty nad $180\text{--}200^\circ\text{C}$ ukazuje, že dochází k dalšímu stupni rozkladu, který ovšem počal již při teplotě nižší. Maximální rychlost rozkladu se dosahuje již při teplotě $210\text{--}220^\circ\text{C}$ a dlouhodobou výdrž při této teplotě byla získána látka se zdánlivou molekulovou hmotností $M = 310,2$, což představuje sloučeninu o přibližném složení $\text{UO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)$ [14], kde n v tomto případě je rovno přibližně 1,3. Jestliže ještě dále zvyšujeme teplotu, začíná se při teplotě okolo 250°C nebo nepatrně níže tvořit definovaná chemická sloučenina UO_3 a další průběh



Obr. 1. Závislost zdánlivé molekulové hmotnosti M na teplotě u vzorku čerstvě připraveného gelu typu E a křivka DTG (horní křivka).

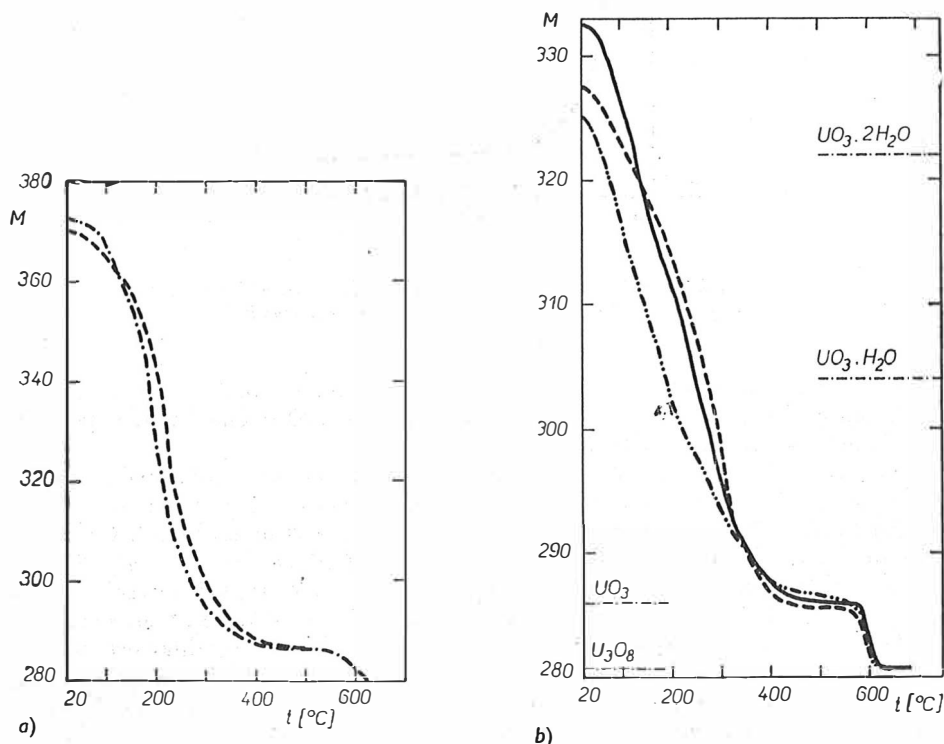
rozkladu je analogický rozkladu práškového polyurananu amonného [14]. Sloučenina UO_3 je stabilní v rozmezí teplot $350\text{--}550^\circ\text{C}$; nad 550°C dochází pak k poslední váhové změně — rozkladu UO_3 na U_3O_8 .

Z hlediska sušení byl učiněn pokus určit efektivní hodnotu zdánlivé aktivační energie sušení z termogravimetrické křivky pomocí metody Horowitz a Metzgera [13]. Na základě izotermního pokusu, uvedeného výše, byl určen konečný produkt rozkladu do 1. stupně a použit pro výpočet. Výsledná hodnota $49,6 \text{ kJ/mol}$ ($12,3 \text{ kcal/mol}$) mírně převyšuje hodnotu výparného tepla vody, svědčí však o velmi malé pevnosti vazby vody, uvolněné do 1. stupně. To souhlasí se skutečností, že sušení na vzduchu při 20°C probíhá velmi snadno a že výsledný produkt při takovém postupu má konečnou zdánlivou molekulovou hmotnost okolo 400 a vypaří se tedy pouhým skladováním v laboratoři více než 50 % vody a čpavku z gelu. Uvedená hodnota aktivační energie byla získána z části linearizované křivky v rozmezí teplot $40\text{--}140^\circ\text{C}$. Nad touto teplotou docházelo na linearizovaném tvaru křivky podle Horowitz a Metzgera ke zlomu, což ukazuje, že nad 140°C začíná již probíhat rozklad do 2. stupně.

Z rozboru křivky na obr. 1 lze vyvodit následující doporučení pro tepelné zpracování gelu kysličníky uranového typu E: Při převodu pouze do vysušeného stavu lze doporučit teplotu sušení 130—150 °C nebo 210—230 °C; při kalcinaci je vhodné rozmezí teplot nad 300 °C; optimální teplotní rozmezí je 400—500 °C, jestliže má být konečným produktem UO_3 . Jestliže má být konečným produktem U_3O_8 , pak je optimální teplota 600 °C s horní hranicí 650—700 °C, neboť U_3O_8 snadno slinuje a při dalším zpracování se pak získá méně reaktivní produkt. K teplotě 130—150 °C je nutno ještě dodat, že se v praxi ukázala nevhodnou. Při dalším zpracování vždy vznikl určitý, byť i někdy malý podíl prasklých částic a jako zcela bezpečná se ukázala teplota sušení ≥ 200 °C.

Kalcinace

Na obr. 2 a 3 jsou uvedeny závislosti změny zdánlivé molekulové hmotnosti na teplotě a křivky DTG gelů typu B a E, sušených způsobem V, a v tab. I jsou shrnuty některé fyzikální charakteristiky. Z tabulky je patrné, že gely typu E připravené výše popsaným způsobem s malými odchylkami během loužení (a—d) se navzájem lišily svými vlastnostmi, a to relativní molekulovou hmotností ve vysušeném stavu, vzhledem, pórovitostí a měrným povrchem a především svým chováním při kalcinaci. Lze je rozdělit do dvou skupin, což potvrzují především křivky DTG na obr. 3.



Obr. 2. a) Závislost zdánlivé molekulové hmotnosti M vzorků gelů sušených na vzduchu (V),
- - - - vz. b, tab. I, - - - - vz. a, tab. I.

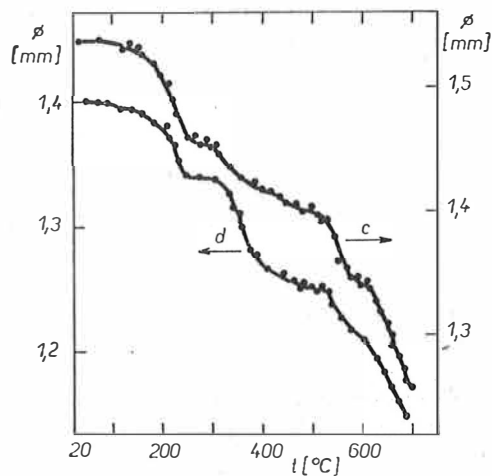
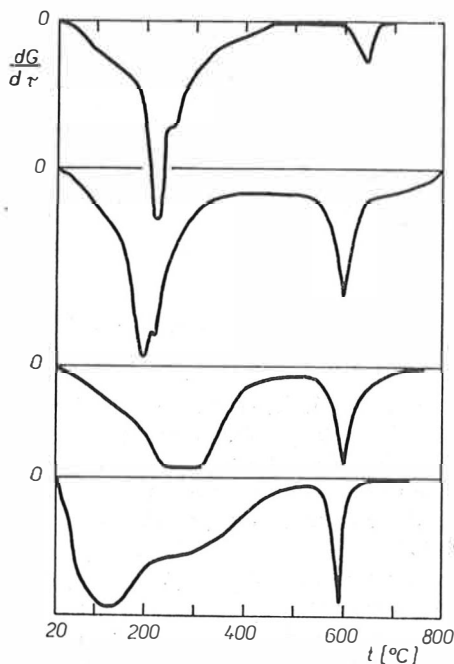
b) dtto ——— vz. e, tab. I, - - - - vz. c, tab. I, - . - . - vz. d, tab. I.

Tabulka I

Charakteristiky gelů sušených způsobem V

Typ gelu	Zdánlivá molekulová hmotnost	Označení	Vzhled	Měrný povrch $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Chování při kalcinaci
E	370,3	a	transparentní oranžový	0	praská
E	372,7	b	transparentní oranžový	0	praská
E	327,3	c	zakalený žlutý	30	nepraská
E	325,4	d	zakalený žlutý	—	nepraská
B	332,6	e	zakalený žlutý	26,3	nepraská

Gely a a b, představující první skupinu, mají křivky DTG podobné křivkám na obr. 1. Jejich zdánlivá molekulová hmotnost se pohybuje okolo 370 a jsou dále charakterizovány svým oranžovým transparentním vzhledem a prakticky neměřitelným měrným povrchem a neměřitelnou pórovitostí. Při ohřevu některé kuličky již při 80 °C začínají praskat; rychlost uvolňování těkavých produktů je relativně malá. Velká rychlost uvolňování začíná při ~ 150 °C, kdy také většina kuliček viditelně praská. Tyto gely jsou hutné, pružné a nepropustné pro rozkladné produkty. Teprve vzniklé trhliny umožňují spontánní uvolňování těchto produktů.

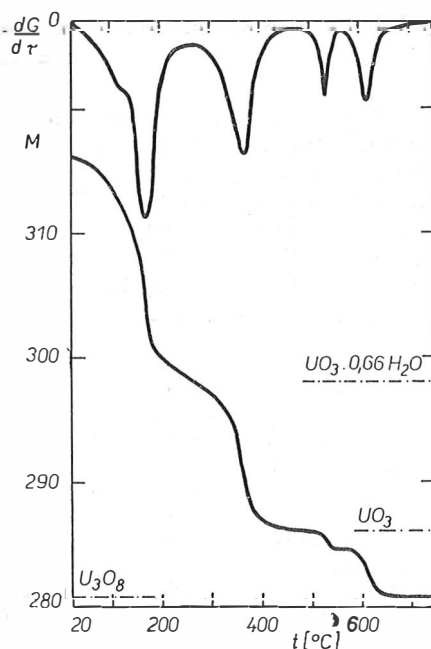


Obr. 4. Závislost průměru kuliček gelu c a d na teplotě.

Obr. 3. Křivky DTG vzorků a—d (Tab. I).

Naproti tomu gely druhé skupiny (c a d) jsou zakalené, vykazují vysoký měrný povrch a nepatrnou pórovitost určenou rtuťovou tlakovou pórometrií, což svědčí o přítomnosti pórů s průměrem < 15 nm. Tato pórovitost dovoluje vznikajícím těkavým produktům průchod kuličkou, proto nepraskají a lze je tepelně zpracovat bez vzniku trhlin. Průběh křivky DTG vzorků c a d je odlišný od průběhu křivek vzorků a a b. Zároveň lze říci, že gel d je propustnější než gel c, který také měl menší měrný povrch, a tedy i menší celkový objem pórů, ovšem přesto dostatečně veliký pro bezporuchový únik těkavých produktů.

Na obr. 4 jsou uvedeny křivky rozměrových změn gelů c a d během ohřevu na vzduchu. Srovnáním s křivkami vahových změn na obr. 2 lze konstatovat, že první podíly velmi volně vázané vody (a čpavku) se na dilatometrické křivce neprojevují. Krystalická struktura, která je pro vnější tvar kuličky rozhodující, se nemění.



Obr. 5. Závislost molekulové hmotnosti M dihydrátu UO_3 na teplotě a křivka DTG (horní křivka).

Gel kysličníku uranového je látka velmi komplikovaná. Za velmi zjednodušujících předpokladů ji lze považovat za „dihydrát UO_3 “, v němž určité množství vody je nahrazeno čpavkem. Na obr. 5 je uvedena křivka TG a DTG čistého hydratovaného kysličníku uranového, který byl připraven z gelu kysličníku uranového jeho kalcinací na UO_3 a zpětnou hydratací. I na této křivce je patrný první stupeň uvolňování velmi slabě vázané vody. Od 150 $^{\circ}\text{C}$ nastává pak rychlé uvolňování těkavých rozkladných produktů, které je provázáno změnou chemickou: $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde n se pohybuje v reálných materiálech v širokém rozmezí okolo hodnoty 2, se mění na $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde n je blízké hodnotám mezi 0,6 a 0,8. Na dilatometrických křivkách gelů c a d se tato fáze projevuje intenzivním smrštěním, které ustává ve shodě se skutečností,

že také rychlost uvolňování těkavých produktů z $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ klesá při teplotě 250—300 °C. Další smrštění nastává pak při teplotách okolo 300 °C a na křivce DTG rozkladu $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odpovídá rozkladu $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na UO_3 . S dokončujícím se rozkladem poklesá i rychlost smršťování.

Křivku DTG dihydrátu kysličníku uranového lze tedy dobře srovnat s dilatometrickou křivkou gelů kysličníku uranového, zatímco křivky DTG těchto gelů se svým průběhem od křivek DTG rozkladu dihydrátu UO_3 liší. Rozdíl v této oblasti teplot je pochopitelný, uvědomíme-li si, že stabilní tvar kuličky, která má uspořádání hmoty uvnitř dosti těsné, nedovoluje, aby těkavé produkty se uvolňovaly z kuličky ven tak ideálně, jak tomu je u dihydrátu UO_3 uměle připraveného s velkou pórovitostí. (Námi připravený vzorek $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl připraven z gelu typu B, o němž bude hovořeno níže. Tento gel má strukturu pórů velmi hrubou ve srovnání s gely typu E, a proto při rozkladu po předběžné hydrataci dovozoval snadný průchod uvolňující se vodě).

Všimněme si dalšího průběhu smrštění. V práci [15], která se odvolává i na práce jiné, je uvedeno, že UO_3 připravený žíháním $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prodělává při teplotě okolo 520 °C strukturní transformaci, provázenou hmotnostní změnou — vzniká $\text{UO}_{2,89}$. Tato sloučenina pak při teplotě okolo 600 °C přechází na U_3O_8 , stabilní vysokoteplotní sloučeninu uranu na vzduchu. (Jestliže se provádí rozklad $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který se připravuje z $\gamma\text{-UO}_3$ hydratací, k hmotnostní změně nedochází, avšak k fázové transformaci podle autorů [15] dochází. Tato transformace se však projevuje navenek pouze změnou barvy.) U práškového polyurananu amonného podle našich zkušeností z minulosti [14] nebyla hmotnostní změna pozorována, je však běžně známo, že červený amorfni UO_3 z něho připravený mění při teplotě nad 500 °C barvu, aniž by bylo možno hmotnostní úbytek pozorovat. Přitom však tento amorfni UO_3 odpovídá amorfni UO_3 , který se získá rozkladem $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na dilatometrické křivce gelu c a d nastává právě v okolí teploty 520 °C zlom a výrazně se zrychluje smršťování, zřejmě v důsledku uvedené transformace, která se na křivce hmotnostních změn neprojevuje.

Od 600 °C pak nastává poslední změna: $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$. Tato přeměna je opět provázena intenzivním smršťováním.

Z uvedeného výkladu lze soudit, že je to právě mířka atomů uranu a její přeměny, které jsou prováděny makroskopickými změnami rozměrů kuličky. Potvrzuje to především transformace okolo teploty 520 °C, která i na kalcinovaných gelech byla pozorována, a to jednak smrštěním, jednak změnou barvy z červené na temně hnědočernou.

Poslední gel z tab. I je gel označený e, který byl připraven sušením na vzduchu gelu typu B podle klasifikace Baranovy [9]. Tento gel se od předchozích liší hrubší strukturou pórů s podstatným podílem pórů > 15 nm. Jeho tepelné zpracování nečiní potíže (obr. 3 a obr. 7), nedochází k tvorbě trhlin a rozpadu kuliček během jeho zahřívání.

Na obr. 6 a 7 jsou uvedeny závislosti zdánlivé molekulové hmotnosti M a křivky DTG vzorků připravených postupem S (tj. materiálů sušených při zvýšené teplotě) a v tab. II jsou uvedeny některé jejich charakteristiky. Z této tabulky je především patrné, že všechny gely typu S vykazovaly blízkou zdánlivou molekulovou hmotnost M ; průběh změn molekulové hmotnosti a průběh křivek DTG s teplotou byl podobný. Na křivce DTG odpovídá prvé minimum dehydrataci na $\text{UO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)$, v níž převládá uvolňování sorbované vody, a druhé minimum pak rozkladu $\text{UO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)$ na UO_3 , opět ve dvou stupních. Hodnota n se pohybovala v širokém rozmezí od ~ 0,6 do 1,1. Při teplotě nepatrně převyšující 600 °C se pak tvoří U_3O_8 .

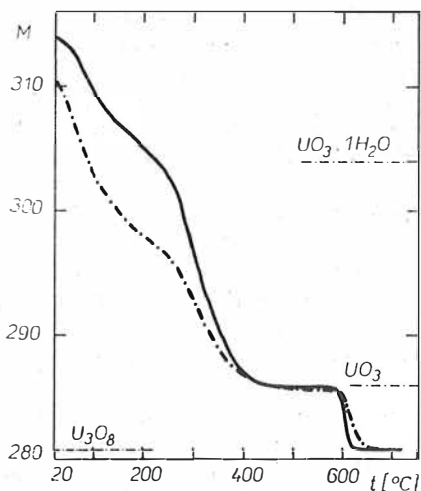
Tyto gely byly charakterizovány měrným povrchem okolo $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a hrubou pórovitostí. Byly také velmi dobře zpracovatelné při kalcinaci, redukci a slinování na bezdefektní konečné produkty.

Gel, označený jako o v tab. II, byl připraven azeotropickou destilací s CCl_4 (tj. sušen při teplotě $76,7^\circ \text{C}$). Svými vlastnostmi se liší výrazně od dosud popsaných

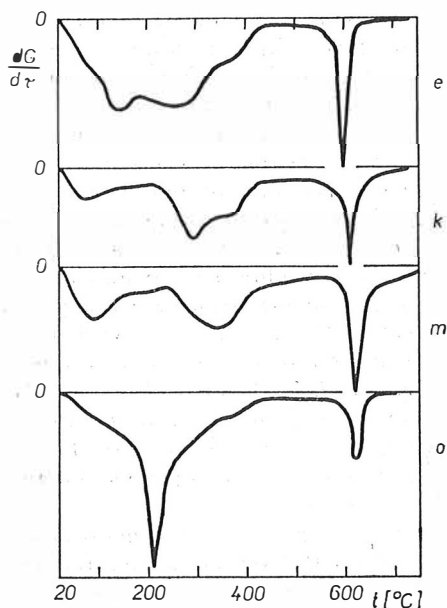
Tabulka II

Vlastnosti materiálů sušených při zvýšené teplotě

Typ gelu	Označení vzorku	Způsob sušení	Zdánlivá molekulová hmotnost	Měrný povrch $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
E	k	S	313,9	25,8
E	l	S	313,9	29,2
B	m	S	310,9	26,2
B	n	S	310,7	23,7
E	o	D	358,9	41,1



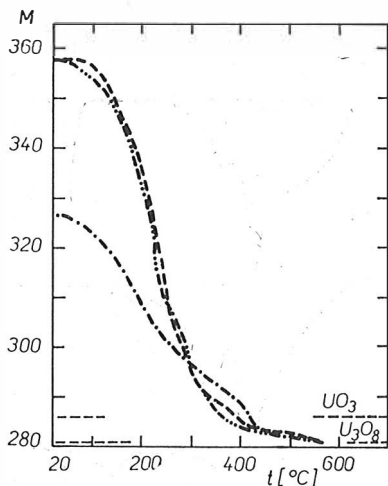
Obr. 6. Závislost zdánlivé molekulové hmotnosti M na teplotě;
 — vz. K (tab. II),
 - - - vz. m (tab. II).



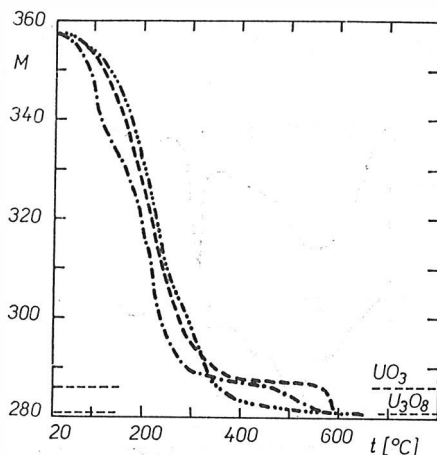
Obr. 7. Křivky DTG vzorků e, k, m, o (tab. I a II).

gelů. Průběh křivky DTG je podobný průběhu křivek vzorků a a b, avšak na rozdíl od nich tento gel vykazoval vysoký měrný povrch $41,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a měl jen menší objem pórů $> 15 \text{ nm}$ (měrný povrch určený výpočtem z údajů rtuťové tlakové porometrie činil $19,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), z čehož lze soudit na přítomnost většího množství jemných pórů ($< 15 \text{ nm}$). Rozměry kuliček ve srovnání se vzorkem S byly podstatně menší a ležely

mezi velikostmi kuliček S a V. Celkově se jeví tyto kuličky jako hutnější než kuličky sušené postupem S, avšak bylo je opět možno velmi dobře dále tepelně zpracovávat, za vzniku bezdefektních produktů. Zřejmě větší část okludované vody při tvorbě gelu se odstranila z kuliček při sušení, aniž by došlo k jejich porušení. Vzniklé drobné póry pak umožňují snadné uvolňování se produktů rozkladu, s maximální rychlostí uvolňování okolo 220 °C. Hutná makrostruktura materiálu typu D zřejmě vede k podobnému efektu jako u materiálů sušených způsobem V, kdy se opět výrazně překrývají jednotlivé pochody uvolňování, takže celkový průběh křivky DTG se výrazně liší od „ideálního průběhu“ odpovídajícího rozkladu $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Obr. 8. Závislost zdánlivé molekulové hmotnosti M na teplotě t v atmosféře dusíku;
 -.-.- vz. I, -.-.- vz. r,
 -.-.- vz. s.



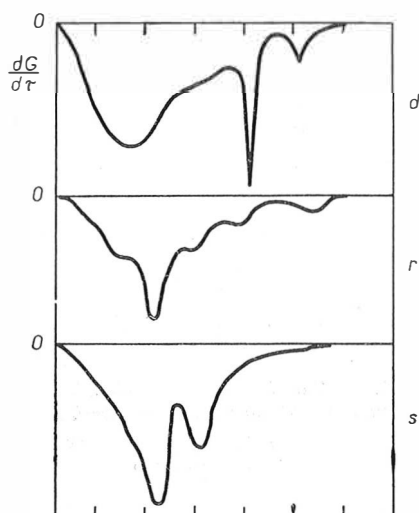
Obr. 9. Závislost zdánlivé molekulové hmotnosti M na teplotě t pro vzorek s;
 -.-.- vzduch, -.-.- dusík,
 -.-.- vakuum.

Během výzkumu tepelného zpracování gelů se ukázalo nutné zabývat se i otázkou vlivu atmosféry nad vzorkem během tohoto pochodu, speciálně pak vlivem atmosféry neutrální a částečně i vlivem vakua. Na obr. 8 jsou uvedeny závislosti zdánlivé molekulové hmotnosti M na teplotě při rozkladu tří gelů, získaných sušením gelu E (vzorek d, tab. I) a gelu B (vzorky r a s) způsobem V při následující kalcinaci v dusíku. Příprava vzorků r a s se částečně lišila od preparačních podmínek vzorku e (tab. I, jiný výchozí roztok), a proto také měly tyto vzorky jinou počáteční molekulovou hmotnost. Na obr. 9 jsou pro porovnání uvedeny tyto závislosti zvláště pro vzorek s při kalcinaci na vzduchu, v dusíku a ve vakuu. Na obr. 10 a 11 jsou pak uvedeny odpovídající křivky DTG.

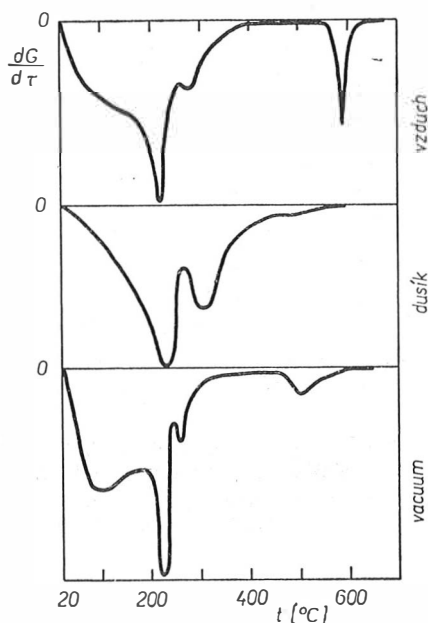
Z rozboru těchto křivek a ze srovnání s odpovídajícími křivkami na podobných vzorcích kalcinovaných na vzduchu (obr. 3) je patrné, že atmosféra při kalcinaci výrazně ovlivňuje uvolňování těkavých produktů, a to především v oblasti teplot > 300 °C. Zatímco na vzduchu se při této a vyšší teplotě tvoří UO_3 , v inertní atmosféře dochází plynule k jeho rozkladu provázenému poklesem mocenství uranu, takže fázi UO_3 nelze vůbec identifikovat. V některých případech se dosahuje plynule složení U_3O_8 , u jiných vzorků (d, r) lze na rozkladné křivce pozorovat oblast při-

blízně konstantního složení v rozmezí teplot 450–500 °C, které lze přiřadit pro materiál *d* vzorec $\text{UO}_{2,78}$ a pro materiál *r* vzorec $\text{UO}_{2,85}$. Obě tyto sloučeniny pak při vyšší teplotě > 500 °C přecházejí na U_3O_8 .

Není bez zajímavosti upozornit při této příležitosti na obr. 5, kde byla uvedena křivka tepelného rozkladu $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Také zde byla jako stabilní sloučenina v určité teplotní oblasti pozorována sloučenina o složení $\text{UO}_{2,89}$. Znamená to tedy, že v neoxidační atmosféře je UO_3 méně stabilní než na vzduchu a jeho rozklad probíhá přes fázi o složení obecně označovaném jako UO_{3-x} . Lze tedy tuto fázi, popř. strukturu jí odpovídající, kterou se nám zatím nepodařilo izolovat a identifikovat rentgenostrukturně [11], považovat za skutečnou sloučeninu, přes níž rozklad či



Obr. 10. Křivky DTG vzorků uvedených v obr. 8.



Obr. 11. Křivky DTG vzorků uvedených na obr. 9.

přechod na U_3O_8 probíhá patrně i na vzduchu, jak bylo pozorováno na křivkách rozměrových změn. Vždy byla zjištěna pouze struktura odpovídající $\beta\text{-UO}_3$ a silné pozadí, svědčící o současné přítomnosti amorfního UO_3 .

Na obr. 9 je ještě uvedena jako příklad křivka rozkladu materiálu typu B (vzorek s), sušeném způsobem V a žíhaného dále ve vakuu. V blízkosti 300 °C je převážná část materiálu přeměněna na UO_3 , který je stabilní až do teploty ~ 450 °C, kdy přechází s menší rychlostí rozkladu, než je tomu při kalcinaci na vzduchu, na U_3O_8 . Srovnání křivek 1 a 3 na obr. 9 ukazuje, že samotný rozklad na vzduchu nebo ve vakuu se až na uvedený rozdíl počátku vzniku U_3O_8 neliší, pouze je tento rozklad posunut k nižším teplotám (přibližně o 50 °C).

Z Á V Ě R

Pomocí metod termické analýzy byly modelovány procesy sušení na vzduchu a kalcinace gelů připravených vnitřní želatinací roztoků dusičnanu uranly, močoviny a urotropinu při 90 °C. Gely byly sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě, při teplotě 220 °C v řízené atmosféře anebo azeotropickou destilací s CCl₄. Průběh tepelného rozkladu gelu závisí nejen na způsobu sušení, nýbrž i na prostředí, v němž sušící proces probíhá. Jestliže probíhá sušení takovým způsobem, aby po odstranění větší části vody, čpavku a popř. vedlejších produktů želatinace a nezreagovaných želatinačních činidel vznikla makroporovitá struktura, je možno získané xerogely dále zpracovávat kalcinací, redukcí a slinováním na celistvé neporušené kuličky slinutého kysličníku urančitého. Pomocí dilatometrické analýzy gelů kysličníku uranového bylo prokázáno, že při přechodu sloučeniny UO₃ na U₃O₈ existuje ještě další mezistupeň tepelného rozkladu, projevující se rozměrovou změnou v oblasti teplot okolo 520 °C a provázený i změnou barvy. Je to analogické rozkladu UO₃, připraveného tepelným rozkladem α-UO₃ · 2 H₂O, kdy buď probíhá současně i váhová změna za vzniku sloučeniny UO_{3-x}, nebo dochází k fázové transformaci, provázené změnou barvy, avšak strukturní přechod není rentgenostrukturní analýzou identifikovatelný.

Literatura

- [1] *Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels*. IAEA, Vienna 1968.
- [2] *Symp. on Sol-gel Processes and Nucl. Fuel Cycles*. Gattlinburg, Tenn., USA 1970.
- [3] Landsperský H., Vaněček I.: *Jaderná energie* 21, 11 (1975).
- [4] *Materialy jaderné techniky*. ČVTS, Příbram 1976.
- [5] Soubor článků v časopise „Pokroky práškové metalurgie“, č. 1—2, 1978.
- [6] *Panel on Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication*. Vienna, May 21—24, 1973.
- [7] Landsperský H., Vaněček I., Spitzer Z.: *Jaderná energie* 22, 59 (1976), 23, 169 (1977).
- [8] Landsperský H., Urbánek V.: *Powder Metallurgy International*, 1978, v tisku.
- [9] Baran V., Štamberg K., a ost.: *J. Nucl. Mat.* 58, 59 (1975).
- [10] Urbánek V., Baran V.: *Jaderná energie* 21, 51 (1975).
- [11] Landsperský H., Balek V.: *Jaderná energie* 1979 (v tisku).
- [12] Landsperský H., Urbánek V.: *Jaderná energie* 1979 (v tisku).
- [13] Horowitz H. R., Metzger G.: *Anal. Chem.* 35, 1464 (1963).
- [14] Landsperský H.: *Jaderná energie* 19, 203 a 232 (1973).
- [15] Pokó Z., Fodor M., Szabó E.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 56, 357 (1968).

ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ГЕЛЕЙ В СПЕКАЮЩУЮСЯ ДВУОКИСЬ УРАНА, МОДЕЛИРОВАННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. СУШКА И КАЛЬЦИНАЦИЯ

Гануш Ландсперский, Вацлав Урбанек

Институт ядерных исследований, Ржеж

С помощью методов термического анализа моделировали процессы сушки на воздухе и кальцинации гелей, полученных внутренней желатинизацией растворов нитрата уранила, мочевины и уротропина при температуре 90 °C. Сушку гелей проводили на воздухе при лабораторной температуре, при температуре 220 °C в регулируемой среде, или с помощью азеотропической перегонки с CCl₄. Ход термического распада геля зависит не только от способа сушки, но и от среды, в которой процесс сушки протекает. Если сушку проводят таким образом, чтобы после устранения большего количества

воды, аммиака или побочных продуктов желатинизации и непрореагировавших гелеобразующих реактивов получилась макропористая структура, то можно полученные гели подвергать дальнейшей обработке путем кальцинирования, восстановления и спекания в компактные неразрушенные шарики спекшейся двуокиси урана. На основании dilatометрического анализа гелей двуокиси урана было доказано, что при превращении соединения UO_3 в U_3O_8 имеется еще одна промежуточная ступень термического распада, проявляющаяся в изменении объема в области температур около 520°C и сопровождаемая даже изменением окраски. Процесс аналогичен распаду UO_3 , полученной термическим распадом $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при котором или одновременно проходит изменение веса с образованием соединения UO_{3-x} , или происходит фазовая трансформация, сопровождаемая изменением окраски, однако изменение структуры нельзя еще с помощью рентгеноструктурного анализа установить.

- Рис. 1. Зависимость минимого молекулярного веса M от температуры у пробы свежеполученного геля типа Е и кривая ДТГ (верхняя кривая).
- Рис. 2а) Зависимость минимого молекулярного веса M проб гелей, подвергаемых сушке на воздухе (V); - - - - - проба b, табл. I, - - - - - проба a, табл. I.
- б) Зависимость минимого молекулярного веса M проб гелей, подвергаемых сушке на воздухе (V); — — — — — проба e, табл. I, - - - - - проба c, табл. I, - - - - - проба d, табл. I.
- Рис. 3. Кривые ДТГ проб a—d (Табл. I).
- Рис. 4. Зависимость диаметра шариков геля s и d от температуры.
- Рис. 5. Зависимость молекулярного веса M дигидрата UO_3 от температуры и кривая ДТГ (верхняя кривая).
- Рис. 6. Зависимость минимого молекулярного веса M от температуры; — — — — — проба k (табл. II), - - - - - проба m (табл. II).
- Рис. 7. Кривые ДТГ проб e, k, m, o (табл. I и II).
- Рис. 8. Зависимость минимого молекулярного веса M от температуры в среде азота; - - - - - проба d (табл. I), - - - - - проба r, - - - - - проба s.
- Рис. 9. Зависимость минимого молекулярного веса M от температуры для пробы s; — — — — — воздух, - - - - - азот, - - - - - вакуум.
- Рис. 10. Кривые ДТГ проб d, r, s.
- Рис. 11. Кривые ДТГ пробы s.

PROCESSES DURING CALCINATION OF GELS TO SINTERED URANIUM DIOXIDE MODELLED BY MEANS OF THERMAL ANALYSIS

I. Drying and Calcination

Hanuš Landsperský, Václav Urbánek

Nuclear Research Institute, 250 68 Řež

Thermoanalytical methods were used for modelling the processes of air drying and calcination of gels prepared by internal gelation of uranyl nitrate, urea and urotropine solutions at 90°C . The gels were dried in air at room temperature, at 220°C in a controlled atmosphere or by azeotropic distillation with CCl_4 . The course of thermal decomposition of the gel depends not only on the way of drying but also on the medium in which the drying process takes place. If the drying is carried out so as to produce a macroporous structure after elimination of most of the water, ammonia and possibly other gelation by-products and non-reacted gelating agents, the resulting gels can be further processed by means of calcination, reduction and sintering, thus obtaining compact undamaged spheres of sintered uranium dioxide. Dilatometric analysis of uranium trioxide gels showed that during the transformation of UO_3 to U_3O_8 there arose another intermediate thermal decomposition product exhibiting a change in dimensions at temperatures of about 520°C and also bringing about a change in colour. This phenomenon is analogous to the decomposition of UO_3 prepared by thermal decomposition of $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ involving a change in weight producing the UO_{3-x} compound or a phase transformation with a change in colour; however, the structural conversion cannot be identified by X-ray structural analysis.

- Fig. 1. Apparent molecular weight M vs. temperature in a sample of type E freshly prepared gel and the DTG curve (top curve).
- Fig. 2. a) The dependence of apparent molecular weight, M of gel samples dried in air (V); -.-.- sample b, Table I, - - - sample a, Table I.
b) The same ——— sample e, Table I, - - - sample c, Table I, -.-.- sample d, Table I.
- Fig. 3. DTG curves of samples a—d (Table I).
- Fig. 4. Gel c and d sphere diameter vs. temperature.
- Fig. 5. Molecular weight M of UO_3 dihydrate vs. temperature, and the respective DTG curve (top curve)
- Fig. 6. Apparent molecular weight vs. temperature;
——— sample k (Table II), -.-.- sample m (Table II).
- Fig. 7. DTG curves of samples e, k, m, o (Tables I and II).
- Fig. 8. Apparent molecular weight M vs. temperature in nitrogen atmosphere;
-.-.- sample d (Table I), - - - sample r, - -.- sample s.
- Fig. 9. Apparent molecular weight M vs. temperature for sample s;
- - - - air, -.-.-.- nitrogen, -.-.-.- vacuum.
- Fig. 10. DTG curves of samples shown in Fig. 8.
- Fig. 11. DTG curves of samples shown in Fig. 9.
-