

УДК 544.169,661.883.1

## ПРИМЕНЕНИЕ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ ФТОРИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЯ

О.А. Ожерельев, А.С. Федин, Н.К. Мереуца

Северская государственная технологическая академия, г. Северск

E-mail: ooa@ssti.ru

Опробована возможность использования EXAFS-спектроскопии для изучения механизма хемосорбции фторидов на поверхности металлов на примере железа и циркония. Методом EXAFS рассчитаны структурные характеристики изучаемых образцов на основании экспериментальных спектров поглощения атома железа, находящегося на поверхности циркониевой подложки. Проведен анализ полученных результатов, дана оценка возможности использования EXAFS-спектроскопии для подобных исследований.

### Ключевые слова:

EXAFS-спектроскопия, сублимационная очистка, циркониевая подложка, хемосорбция.

### Key words:

EXAFS-spectroscopy, sublimation cleaning, zirconium substrate, chemisorption.

### Введение

Одним из эффективных способов очистки тетрафторида циркония  $ZrF_4$  от примесей фторидов Fe, Mn, Cr, Cu, Ni является вакуумная сублимация. Вместе с этим сублимационная очистка обладает рядом технологических трудностей таких, как высокая температура протекания процесса и агрессивная фторидная среда, которые ограничивают ее эффективность и возможности.

Ранее, специалистами СГТА, в ходе проведения исследования вакуумной сублимационной очистки тетрафторида циркония  $ZrF_4$  от примесей 3d-металлов с использованием метода «меченных атомов», был установлен переход этих металлов из материала аппаратуры в десублимат, с одновременным снижением эффективности очистки основного вещества от примесей. Наряду с использованием в качестве конструкционных материалов, не содержащих «красящих» металлов, для повышения эффективности сублимационной очистки было опробовано также применение селективного сорбента – металлического циркония, способного необратимо поглощать фториды этих металлов, оставаясь при этом инертными по отношению к  $ZrF_4$ . Применение активных насадок из цир-

кония позволило осуществлять вакуумную сублимационную очистку  $ZrF_4$  с высокой скоростью испарения и с повышением эффективности очистки [1].

Для получения сведений о механизме сорбционного разделения летучих фторидов Zr и примесных металлов, проводились экспериментальные исследования элементного и фазового составов и структуры поверхностного слоя металлического циркония до и после его использования в качестве сорбента. В исследованиях использовались электронная оже-спектроскопия, электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ и вторичная-ионная масс-спектрометрия (рис. 1). При проведении исследований особое внимание уделялось поведению железа в ходе сорбции, поскольку из всех примесей 3d-переходных металлов наиболее трудно удаляемой является железо.

Ядерно-физическими методами исследований было установлено, что в ходе сублимационной очистки  $ZrF_4$  поверхность циркониевой подложки обогащалась примесями металлов и фтором, и обеднялась кислородом. Кроме того, на основании полученных данных предложена модель необратимой хемосорбции  $MeF_n$  (где Me-Fe, Ni, Cr, Mn, Cu)

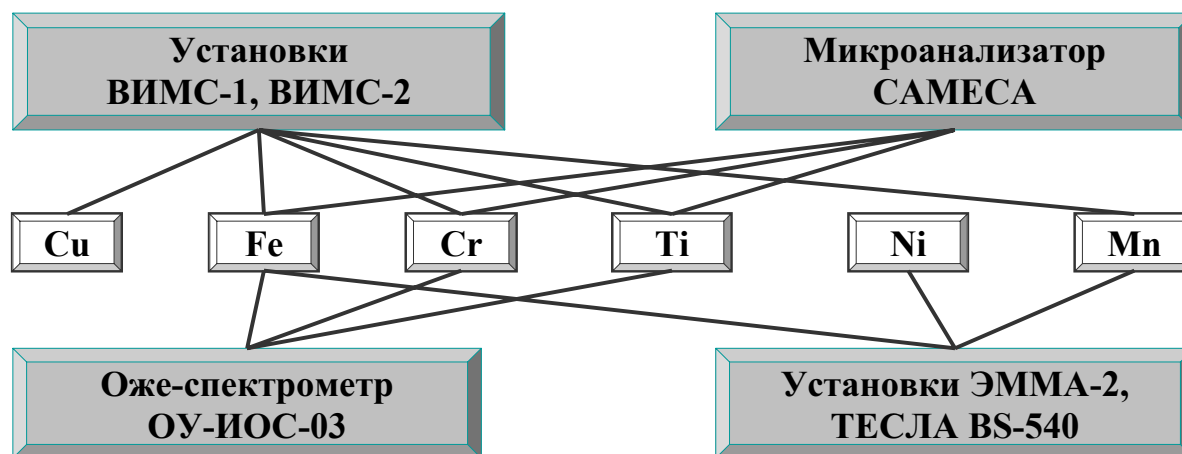


Рис. 1. Схема исследования хемосорбционного слоя на образце циркония

на циркониевой подложке в условиях сублимационной очистки.

Подробные результаты данных исследований приведены в [2].

Анализ полученных экспериментальных данных, а также термодинамических расчетов, тем не менее не дал четкого представления о предпочтительном механизме процесса хемосорбции. Для продолжения исследований изучения механизма хемосорбции на поверхности циркониевой насадки был выбран метод EXAFS-спектроскопии [3].

### Теоретическая часть

EXAFS-спектроскопия (Extended X-ray Absorption Fine Structure), как метод исследования, существует более 30 лет, если считать с первых работ 1974 г. Сайерса, Литла и Стерна. Под методом EXAFS понимается исследование дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (т. е. область за краем поглощения с энергией фотоэлектронов не менее 30 эВ) [4].

Хорошо известными достоинствами EXAFS-спектроскопии является возможность определять структуру атомов окружения только одного химического элемента в кристаллической решетке практически любой сложности. При этом находится так называемая функция радиального распределения атомов, то есть это количество атомов вокруг исследуемого атома в зависимости от расстояния, просуммированное по всем угловым координатам.

В результате проведения EXAFS-исследований определяются следующие структурные параметры [5]:

1. Межатомные расстояния, т. е. расстояния между центральным атомом и соседними атомами. Малая длина пробега фотоэлектрона в веществе ограничивает область обнаружения соседних атомов расстоянием до 4 Å, хотя в отдельных случаях наблюдаются до 6 Å.
2. Координационное число, т. е. количество атомов находящихся в непосредственной близости от центрального атома. Поскольку основным процессом для определения координационного числа является обратное рассеивание фотоэлектронов, для получаемого значения неважно состоят ли соседние атомы с центральным в химической связи или нет.
3. Фактор Дебая-Уоллера, или амплитуда тепловых колебаний атома. Следует отметить, что в EXAFS-спектроскопии фактор Дебая-Уоллера определяется не полной амплитудой тепловых колебаний атомов, а только ее радиальной составляющей в направлении от поглощающего к рассеивающему атому и более того, не абсолютной величиной составляющей, а величиной смещения рассеивающего атома относительно поглощающего. Так, в случае симметричных колебаний этих атомов фактор Дебая-Уоллера будет равен нулю, а в случае антисимметричных — сумме амплитуд осцилляций каждого из атомов.

Предельно достижимая точность измерения составляет для межатомных расстояний погрешность 0,5...1 %, для координационных чисел погрешность 20 %, для фактора Дебая-Уоллера —  $10^{-3}$  Å.

Возможности метода определяют наиболее перспективные области его применения, к которым прежде всего относятся исследования отдельных составляющих сложных многокомпонентных систем, таких как биологические объекты, минералы, катализаторы, сложные оксиды и т. д.

Другим кругом задач, решаемых EXAFS-спектроскопией являются исследования системы во время протекания какого-либо процесса. Высокая селективность метода по отношению к исследуемому элементу как нельзя лучше отвечает задаче определения поведения выделенной части системы в ходе анализа.

Учитывая особенности EXAFS-спектроскопии, можно определить три основные задачи, поставленные перед методом:

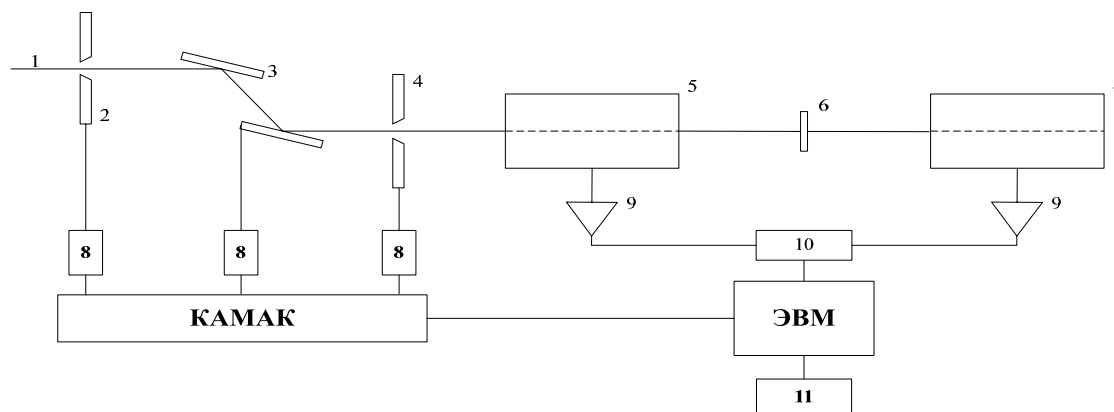
1. Наблюдение за трансформациями структуры объекта, например, в процессах фазового перехода, химической реакции, изменения внешних условий. Для решения этой задачи требуется максимальная точность определения структурных параметров.
2. Проведение с помощью EXAFS-спектроскопии фазового анализа состояния исследуемого компонента, например определения наличия оксидной фазы и построения моделей неизвестных соединений. В данном случае точные величины межатомных расстояний являются не столь существенными, а величины координационных чисел, как правило, неопределенными, поскольку в EXAFS-спектроскопии измеряется не истинное, а эффективное координационное число. Чаще всего исходно не известно ни то, ни другое, и основной проблемой является построение непротиворечивой модели объекта, соответствующей полученной кривой радиального распределения атомов.
3. Определение с помощью EXAFS-спектроскопии неструктурных характеристик объекта. Как правило, это определение фактора Дебая-Уоллера (дающее информацию о фоновом спектре твердого тела), длины пробега фотоэлектрона, наличия многоэлектронных процессов и определения фактора обратного рассеяния.

Для проведения EXAFS-исследований на практике используют спектрометры различной конструкции. Чаще всего используются EXAFS-спектрометры работающие в режимах на пропускание или флуоресценцию.

В качестве примера на рис. 2 представлена принципиальная схема EXAFS-спектрометра работающего в режиме на пропускание.

Приведенную схему EXAFS-спектрометра можно условно разбить на блоки:

- формирования пучка рентгеновского излучения;



**Рис. 2.** Схема EXAFS-спектрометра работающего в режиме на пропускание: 1) пучок синхротронного излучения; 2) входной коллиматор, 3) двухкристальный (+, -) монохроматор, 4) выходной коллиматор, 5) мониторирующая ионизационная камера, 6) образец, 7) ионизационная камера полного поглощения, 8) блоки приводов шаговых двигателей, 9) усилители, 10) блок регистрации, 11) терминал

- облучения образца;
- детектирования и регистрации данных.

Для формирования пучка рентгеновского излучения используется двухкристальный монохроматор. При этом монохроматизированный пучок после первого отражения вторично отражается от кристалл-монохроматора, параллельного первому. Монохроматор представляет собой пару отражающих кристаллов, изготовленных из одного монокристалла. Входной коллиматор вырезает из падающего пучка синхротронного излучения соответствующую часть. Выходной коллиматор отделяет из полного набора рефлексов отражения от кристалл-монохроматора рефлекс, используемый в качестве рабочего.

В качестве детекторов используются пропорциональные ионизационные камеры: пролётная и полного поглощения (для измерения интенсивности пучка падающего и прошедшего через образец, соответственно).

Регистрация спектров в режиме на пропускание ведется по стандартной схеме двухлучевого спектрометра, когда одновременно измеряются интенсивности падающего на образец излучения  $I_0$  и излучения  $I$ , прошедшего через образец. Источником излучения является синхротронное излучение, генерируемое накопителем электронов. Коэффициент поглощения  $\mu$  определяется по известной формуле  $\mu = \ln(I_0/I)$ .

Система управления спектрометра полностью автоматизирована в стандарте КАМАК. Используется пошаговая развертка: после поворота кристалл-монохроматора включается система регистрации и происходит накопление сигнала, затем этот цикл повторяется. Угол поворота на одном шаге обеспечивает развертку по энергии 1...2 эВ. Время регистрации EXAFS-спектра составляет 15...20 мин.

При погрешности измерения токов в ионизационных камерах  $\Delta I/I \sim 10^{-4}$  ошибка измерения

спектра поглощения не превышает 0,1 % при скачке спектра поглощения не менее 0,1...0,2 в абсолютных единицах. Другие погрешности методики на пропускание возникают из-за конечности величины энергетического разрешения монохроматора, а также неоднородности образца.

#### Экспериментальная часть

Для проведения EXAFS-исследований была использована EXAFS-станция Института катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск. Технические характеристики EXAFS-станции приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Технические характеристики EXAFS-станции

Параметры накопителя	
Энергия электронов	2 ГэВ
Рабочий ток	70...100 мА
Время жизни пучка рентгеновского излучения	4 ч
Основные характеристики станции	
Рабочий шаг	0,4 угл. сек.
Рабочая область энергий рентгеновского излучения	4...32 кэВ
Погрешность измерения коэффициента поглощения излучения	менее 0,1 %
Исследуемые химические элементы	начиная с Ti
Концентрации изучаемого элемента	0,01...100 мас. %
Область измеряемых межатомных расстояний	1,5...6 Å ( $\pm 1$ %)
Погрешность определения координационных чисел	$\pm 10$ %
Погрешность определения фактора Дебая	$\pm 40$ %

EXAFS-исследования проводили в режиме измерения интенсивности вторичной рентгеновской флуоресценции. Для анализа возможности использования EXAFS-спектроскопии для изучения механизма хемосорбции на поверхности металлов был измерен спектр  $K$ -края поглощения атома железа и циркония в приповерхностных слоях циркониевой подложки на EXAFS-станции.

Эксперимент проводился в три стадии:

- подготовка образцов для эксперимента с проведением расчетом концентраций и линейных размеров;
- непосредственное управление экспериментом, т. е. настройка на край поглощения и выставление параметров регистрации;
- обработка спектров, т. е. расчет фаз и амплитуд, выделение функции дальней структуры рентгеновского спектра поглощения  $\chi(k)$ , моделирование спектров.

Полученный экспериментальный спектр поглощения представлял собой график зависимости коэффициента рентгеновского поглощения  $\mu$  от энергии квантов (рабочая область энергий рентгеновского излучения  $\gamma$ -квантов для EXAFS-исследований – 4...32 кэВ при энергии пучка электронов в накопителе 2 ГэВ). Для EXAFS-исследований используется только часть спектра за краем поглощения, называемую EXAFS-осцилляциями или дальней тонкой структурой рентгеновских спектров поглощения.

Обработка спектра и выделение EXAFS-осцилляций на первом этапе проводилась с помощью компьютерной программы Viper по следующему алгоритму:

1. В программу Viper загружался данные по измененному спектру (рис. 3).
2. В окне зависимости  $\mu$ - $E$  строились сглаживающие линии  $\mu_0(k)$  и  $\mu_1(k)$  (рис. 4), где  $\mu_0(k)$  – коэффициент поглощения, который наблюдается при отсутствии соседних атомов около поглощающего;  $\mu_1(k)$  – коэффициент поглощения, определяемый всеми процессами, за исключением фотоионизации исследуемой электронной оболочки атома (ионизация более высоколежащих электронных уровней, ионизация других химических элементов, рассеяние).
3. Строился график EXAFS-осцилляций  $k^n\chi(k)$  (рис. 5). Благодаря нормировке коэффициента поглощения на величину скачка поглощения на крае  $\mu_0(k) - \mu_1(k)$ , определенное таким образом значение  $\chi(k)$  относилось к поглощению одного атома.
4. Проводилась стадия  $\mu_0$ - и  $\mu_1$ -оптимизации для достижения наилучшего схождения сглаженной линии экспериментальных EXAFS-осцилляций с линией теоретически вычисляемого полинома (кубическим сплайном). Необходимо иметь в виду, чтобы ошибка в дальнейшем моделировании оставалась одинаковой. Для этого необходимо не допускать пересечения аппроксимирующих линий  $\mu_0$  и  $\mu_1$ , рис. 4.
5. Задавался интервал обработки по  $k$  и множитель  $n=0...3$  (величина  $n$  зависит от шумности спектра; для большинства малозумных спектров  $k$  берется в 3-ей степени).
6. Осуществлялась фильтрация гlicher (экспериментально получаемых паразитных сигналов) на графике  $k^n\chi(k)$ , рис. 5.

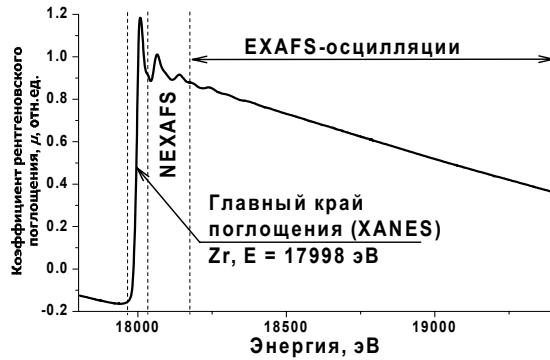


Рис. 3. Спектр поглощения К-края Zr ( $ZrO_2$  кубической модификации)

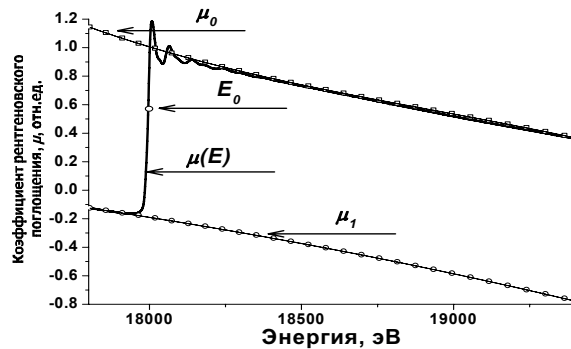


Рис. 4. Аппроксимация предкраевой области и области за К-краем Zr ( $ZrO_2$  кубической модификации)

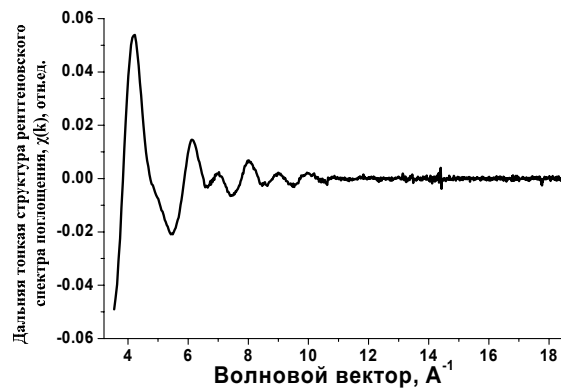


Рис. 5. Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения К-края Zr ( $ZrO_2$  кубической модификации)

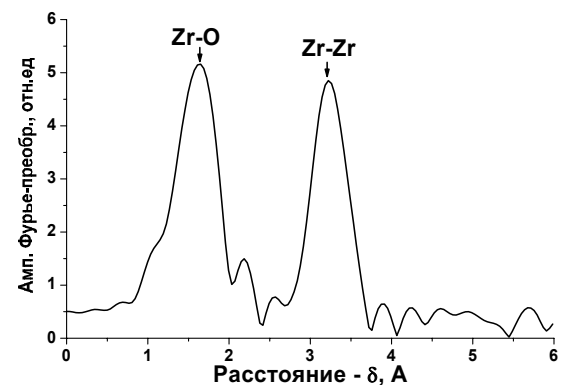


Рис. 6. Функция радиального распределения ( $ZrO_2$  кубической модификации)

7. С помощью Фурье-преобразования получали  $FT$ -кривую радиального распределения атомов (РРА)  $\rho(R)$  (рис. 6), после чего строилось обратное Фурье-преобразование, очищенное от высокочастотных шумов с помощью Фурье-фильтрации  $k^n\chi(k)$ . Далее анализировались максимумы на кривой РРА.

После этого переходили ко второму этапу EXAFS-исследования – выбору моделей. Вначале подбирались кристаллографическая модель. Зная приблизительные расстояния между центральным рассеивающим атомом и его окружением (из кривой РРА), по базе ICSD подбирались системы с предполагаемыми (или изоморфными им) структурами для изучаемой системы элементов с соответствующими расстояниями между атомами (или приблизительно соответствующими). В дальнейшем проверяли эти системы на непротиворечивость изучаемой с отбрасыванием неподходящих вариантов.

Далее с помощью программы «Atoms.exe» рассчитывали амплитуды вероятности  $F_i(k)$  и фазы  $\varphi_i(k)$ , после чего моделировали возможные межатомные расстояния и координационные числа в заданной системе с помощью программы «Feff.exe».

Затем следовал третий этап EXAFS-исследования – проверка гипотезы. Данный этап включал в себя:

- моделирование основных пиков на РРА;
- добавление координационных сфер для моделирования дополнительных пиков (если амплитуда максимума дополнительного пика позволяет свидетельствовать о наличии дополнительного межатомного расстояния);
- достижение наибольшего схождения экспериментальной кривой  $k^n\chi(k)$  с моделируемой  $k^n\chi_{\text{мод}}(k)$  – с низким  $R$ -фактором (рис. 7).

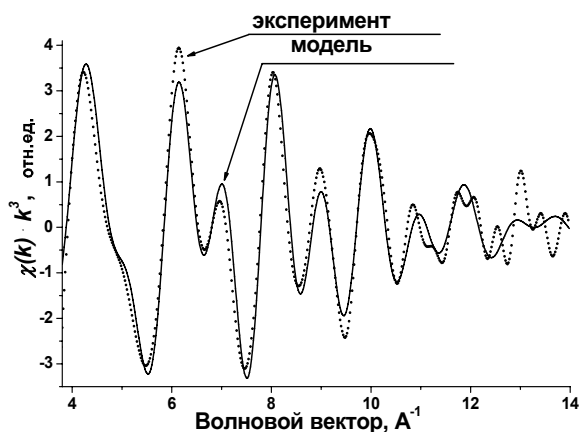


Рис. 7. Функции  $k^3\chi(k)$  и  $k^3\chi_{\text{мод}}(k)$  ( $ZrO_2$  кубической модификации)

Таким образом, проверялись все гипотезы и делались заключения о:

- межатомных расстояниях;
- координационном числе (коррелирует с фактором Дебая-Уоллера);

- форме соединения (возможно о валентности) исследованного образца.

Принималась гипотеза с наименьшим  $R$ -фактором.

### Обсуждение результатов

На рис. 8 показан полученный в результате исследований спектр поглощения  $K$ -края атома Fe.

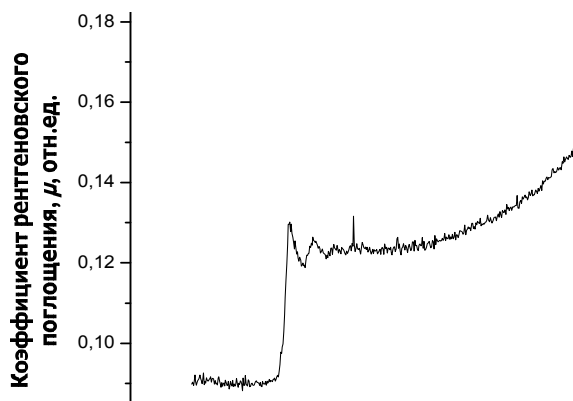


Рис. 8. Спектр поглощения  $K$ -края атома Fe

В процессе исследования получены следующие результаты:

- исходный спектр был по возможности «почищен» от высокочастотных шумов;
- рассматриваемые гипотетические модели: модель  $Fe_2O_4$  и модель  $Fe_2O_3$ ;
- степень  $n=3$  и интервал по  $k=2,5\dots 11,48$ ;
- степени полиномов  $-4, -3, 1$ ;
- предполагаемая первая координационная сфера: три связи Fe-O  $r_{\text{eff}}=1,8111 \text{ \AA}$ ;
- предполагаемая вторая координационная сфера: связь Fe-Fe  $r_{\text{eff}}=2,9695 \text{ \AA}$  или связь Fe-Zr  $r_{\text{eff}}=2,8946 \text{ \AA}$ .

Из рассмотренных моделей  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  наиболее полно экспериментально исследованной модели соответствует  $Fe_2O_3$  с наименьшей ошибкой ( $R$ -фактор).

Ранее проведенные исследования показали наличие двух возможных вариантов механизма протекания процесса хемосорбции:

1. Окислительно-восстановительный механизм, при котором со фторидами 3d-металлов взаимодействует металлический цирконий, после чего образуются фториды циркония, а также либо чистые 3d-металлы, либо их трудно летучие фториды.
2. Обменный механизм взаимодействия, при котором со фторидом 3d-металла взаимодействует оксид циркония, после чего образуются оксиды 3d-металлов или их оксофториды, а также оксофториды или фториды циркония.

Полученные EXAFS-спектроскопией результаты показали наличие второго варианта хемосорбции, однако для получения более точных сведений необходимо продолжать данные исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Опробована возможность использования EXAFS-спектроскопии для изучения механизма хемосорбции фторидов 3d-переходных металлов на поверхности металлов на примере железа и циркония.
2. Осуществлено извлечение структурных характеристик изучаемого образца методом EXAFS на основании экспериментальных спектров по-

глошения атома железа, находящегося на поверхности циркониевой подложки, с целью установления структурных характеристик и химической формы, в которой находятся атомы железа.

3. Показано, для уточнения механизма сорбционной очистки  $ZrF_4$  на активных насадках необходимо дальнейшее изучение процесса очистки от примесей с кинетических методов исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ожерельев О.А., Федин А.С. Физико-химическая модель сублимационной очистки фторидов Zr, Hf, Ti от примесей 3d-переходных металлов её приложения. – Северск: Изд-во СГТИ, 2004. – 120 с.
2. Ожерельев О.А. Сублимационная очистка фторидов циркония, гафния, титана от примесей 3d-переходных металлов. – Новосибирск: Наука, 2005. – 125 с.
3. Ozhereliev O.A., Kochubey D.I., Fedin A.S. Chemical-technological model of purification of zirconium and hafnium tetrafluorides //

Advanced inorganic fluorides: Proc. of ISIF-2008. – 01–06 Sept., 2008. – Vladivostok, 2008. – P. 110–113.

4. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука, 1988. – 306 с.
5. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1992. – 145 с.

Поступила 26.02.2009 г.

УДК 66.012

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

С.А. Байдали, В.Ф. Дядик, А.С. Юрков

Томский политехнический университет  
E-mail: basa@tpu.ru

*Разработана математическая модель производства  $UF_6$ , учитывающая транспортировку полупродуктов посредством импульсного пневмотранспорта, инерционность и запаздывание всех технологических переменных. Проверена и доказана адекватность разработанной модели.*

### Ключевые слова:

*Система автоматизированного управления, математическая модель, производство гексафторида урана, узел непрерывной транспортировки.*

### Key words:

*Automated control system, mathematical model, generation of uranium hexafluoride, continuous transport unit.*

## Введение

В 2008 г. начато строительство новых энергоблоков АЭС, что непосредственно требует увеличения количества производимого топлива и, соответственно, повышения производительности предприятий ядерно-топливного цикла, в том числе и сублиматного завода ОАО «Сибирский химический комбинат» (СХК).

В Российской Федерации существует только два предприятия осуществляющие производство гексафторида урана: ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат» и ОАО «Сибирский химический комбинат». И только на сублиматном заводе СХК это производство является замкнутым посредством импульсного пневмотранспорта твердых продуктов, образующихся в аппарате улавливания (ап-

парат комбинированного типа – АКТ), в аппарат фторирования (пламенный реактор – ПР). На химическом заводе АЭХК реализован контейнерный способ перегрузки полупродуктов. В связи с этим задача синтеза системы автоматизированного управления комплексом аппаратов фторирования и улавливания производства гексафторида урана на СХК является уникальной для Российской Федерации.

Использование результатов исследований, проводимых за рубежом, не представляется возможным, поскольку технологии в этой отрасли имеют принципиальные отличия, и существует информационный барьер, обусловленный требованиями нераспространения ядерных технологий.

Известные на сегодняшний день системы управления, функционирующие на предприятиях ЯТЦ,