

В.А. ШКУРОПАТЕНКО, канд. физ.-мат. наук, стар. науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

Р.В. ТАРАСОВ, науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

К.В. ЛОБАЧ, млад. науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

В.В. СТЕПИНА, млад. науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

А.Г. МИРОНОВА, вед. инж. исслед., ННЦ ХФТИ, Харьков,

М.А. ОДЕЙЧУК, вед. инж. исслед., ННЦ ХФТИ, Харьков

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПИРОХЛОРА $Gd_2Zr_2O_7$

Приведены результаты исследований твердофазного синтеза и получения плотных образцов пироклора $Gd_2Zr_2O_7$. Методом горячего прессования в вакууме при $T = 1450$ °С, $P = 50$ МПа и времени выдержки 1 час получены керамические образцы пироклора $Gd_2Zr_2O_7$ с относительной плотностью 92,5 % и пределом прочности при изгибе 58,74 МПа. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что полученный материал, в основном, представлен пироклором $Gd_2Zr_2O_7$ и незначительным количеством исходных оксидов. Предоставлены рекомендации относительно использования данных исследований для разработки керамических материалов, предназначенных для иммобилизации актиноидов и РЗЭ-актиноидной фракции ВАО.

Ключевые слова: твердофазный синтез, керамические матрицы, пироклор, радиоактивные отходы, горячее прессование, измельчение.

Введение. Среди радиоактивных отходов АЭС максимальную радиологическую угрозу представляют высокоактивные отходы (ВАО), образующиеся в процессе радиохимической переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Существующие в настоящее время технологии переработки ОЯТ позволяют выделять из ВАО актиноиды (U, Np, Pu), фракцию редкоземельных элементов (РЗЭ) с актиноидами или РЗЭ-Zr-актиноидную фракцию [1, 2].

Проблема утилизации таких фракций ВАО напрямую связана с разработкой иммобилизационных матриц, состав которых отвечает определенным требованиям. Такие матрицы должны обладать: высокими теплофизическими свойствами и изоморфной емкостью к радионуклидам, отсутствием фазовых превращений и термостойкостью, радиационной стойкостью и стабильными механическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам и наличи-

© В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, К.В. Лобач, В.В. Степина, А.Г. Миронова,
М.А. Одейчук, 2015

ем природных аналогов, содержащих в своем составе радиоактивные элементы и сохраняющих свою кристаллическую структуру на протяжении геологических эпох.

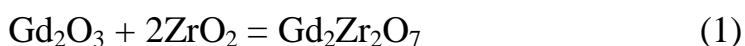
Существенным моментом является возможность эффективного получения материалов матриц в промышленных условиях.

Керамические матрицы являются более предпочтительными для фиксации ВАО по сравнению со стекломатрицами, так как отличаются высокой термодинамической стабильностью в течение длительного времени. Этими качествами в полной мере обладают соединения с кристаллической структурой типа пирохлора, природные аналоги которых содержат РЗМ, уран и торий на протяжении длительных времен. Керамические матрицы на основе пирохлора $(Ca, Gd, Hf, Pu, U)_2 Ti_2 O_7$ разработали в США для иммобилизации оружейного плутония. Для повышения радиационной устойчивости таких матриц вместо титана используют цирконий или гафний. Однако, при этом для синтеза пирохлора требуется увеличение температуры или времени термообработки [3]. Как известно, высокие температуры и длительная термообработка материала матриц представляют собой серьезную проблему, как в экономическом плане, так и за счет потери летучих элементов.

Кроме того, при высоких температурах в системе $ZrO_2 - Gd_2O_3$ существует разупорядоченная фаза типа флюорита. Фаза типа пирохлора претерпевает переход «порядок–беспорядок» при температуре ~ 1550 °С [4]. Тогда как при более низких температурах цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ обладает упорядоченной кристаллической структурой типа пирохлора.

Поэтому представляет интерес разработка материалов со структурой типа пирохлора состава $Gd_2Zr_2O_7$ различными способами при более низких температурах и в течение сравнительно небольших промежутков времени.

Методы исследований. Для получения цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ использовали оксид гадолиния Gd_2O_3 и оксид циркония ZrO_2 (моноклинный) марки ЦрО-1 (ТУ У 14-10-021-99). Твердофазный синтез пирохлора осуществляли по следующей реакции:



Смешивание исходных компонентов проводили в планетарной моно мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch GmbH, Manufacturers of Laboratory Instruments, Germany) в среде изопропилового спирта в течение 6 часов со скоростью вращения 160 об./мин.

Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ осуществляли при температуре 1450 °С и изотермической выдержке 2 часа в вакууме (Электропечь СШВЭ 1.25/25 ИЗ).

Образцы формовали при комнатной температуре в виде таблеток диаметром 14 мм и толщиной 5 мм методом двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе при давлении прессования 240 МПа. Спекание образцов проводили в вакууме (Электропечь СШВЭ 1.25/25 ИЗ) в диапазоне температур 1500 – 1600 °С в течение 2 часов.

Горячее прессование проводили в вакууме на установке В4-Г конструкции и производства ННЦ ХФТИ. Для получения плотных образцов наиболее приемлемым оказалось горячее прессование при постоянном давлении (50 МПа) и температурах в диапазоне 1300 – 1450 °С. Выбор диапазона температур объясняется следующими соображениями. Применение температур ниже 1300 °С потребовало бы значительно больших давлений, чем 50 МПа, что нежелательно при использовании пресс-форм из графита. Использование температур выше 1450 °С для пирохлора состава $Gd_2Zr_2O_7$ ограничено тем, что при температуре 1550 °С материал претерпевает термодинамический фазовый переход типа порядок-беспорядок с возможным образованием разупорядоченной флюоритной структуры [4].

Определение кажущейся плотности проводили методом гидростатического взвешивания в воде в соответствии с ГОСТ 2409-95 [5]. Фазовый состав горячепрессованных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН УМ-1 в медном излучении.

Испытания на прочность горячепрессованных образцов проводили на машине Р-10 (скорость нагрузки 2 – 2,5 мм/мин, диапазон нагрузки до 2 тонн). Значение предела прочности определяли методом диаметрального сжатия. Расчет значений величин предела прочности при диаметральной сжатии ($\sigma_{д. сж.}$) и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг.}$) проводили по формулам [6]:

$$\sigma_{д.сж.} = \frac{2F}{\pi h d} \quad (2)$$

$$\sigma_{изг.} = 2,2\sigma_{д.сж.} \quad (3)$$

где F – усилие разрушения, кг; d – диаметр образца, см; h – толщина образца, см.

Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем

электронном микроскопе с полевой эмиссией JSM-7001. Элементный анализ осуществляли с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Penta FET (Oxford).

Исследование распределения по размерам частиц полученного порошка проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoTec».

Результаты исследований. Смешивание исходных оксидов циркония и гадолиния осуществляли в планетарной моно мельнице «Pulverisette 6». Количества оксидов, взятых в стехиометрической пропорции $Gd_2Zr_2O_7$, помещали в контейнеры из оксида циркония, и проводили смешивание в среде изопропилового спирта в течение 6 часов при скорости вращения 160 об./мин. Для смешивания-измельчения использовали 4 шара из оксида циркония диаметром 25 мм. Отношение массы загрузки к массе шаров – 1 : 2.

После смешивания-измельчения исходной смеси было проведено определение распределения по размерам частиц полученного порошка.

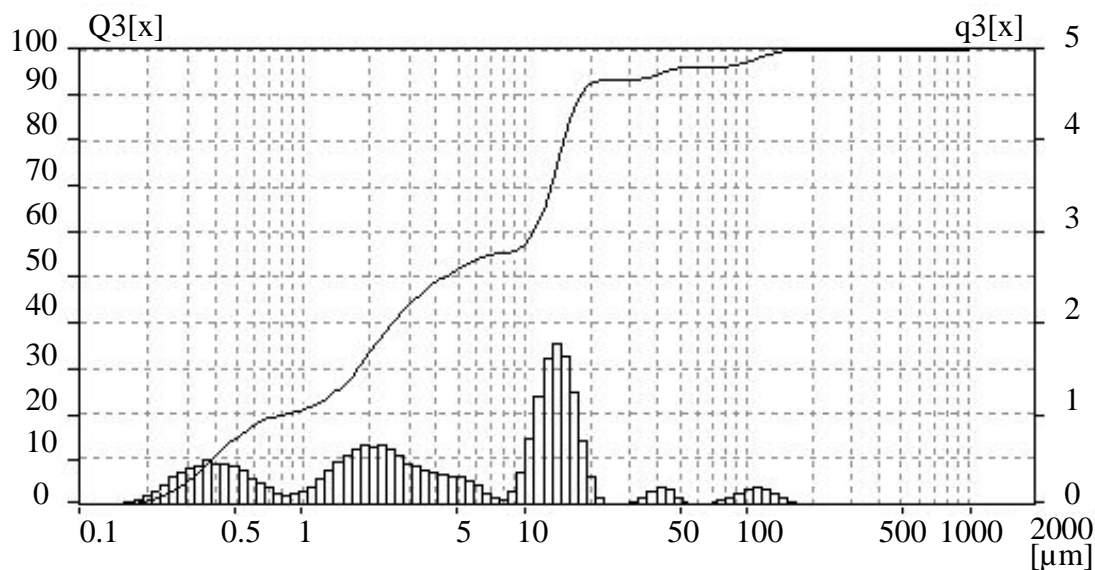


Рис. 1 – Распределение по размерам частиц порошка исходной смеси после смешивания-измельчения в планетарной мельнице

Установлено, что средний размер частиц составляет 11,74 мкм, удельная площадь поверхности – $44262,99 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (рис. 1).

Исследование фазового состава синтезированного порошка пирохлора при $T = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч}$ (рис. 2) показало, что при данных условиях на дифрактограмме вместе с линиями пирохлора (JCPDS 16-0799) наблюдаются рентгеновские линии оксидов исходных компонентов. Таким образом,

данные условия являются недостаточными для полного синтеза пирохлора.

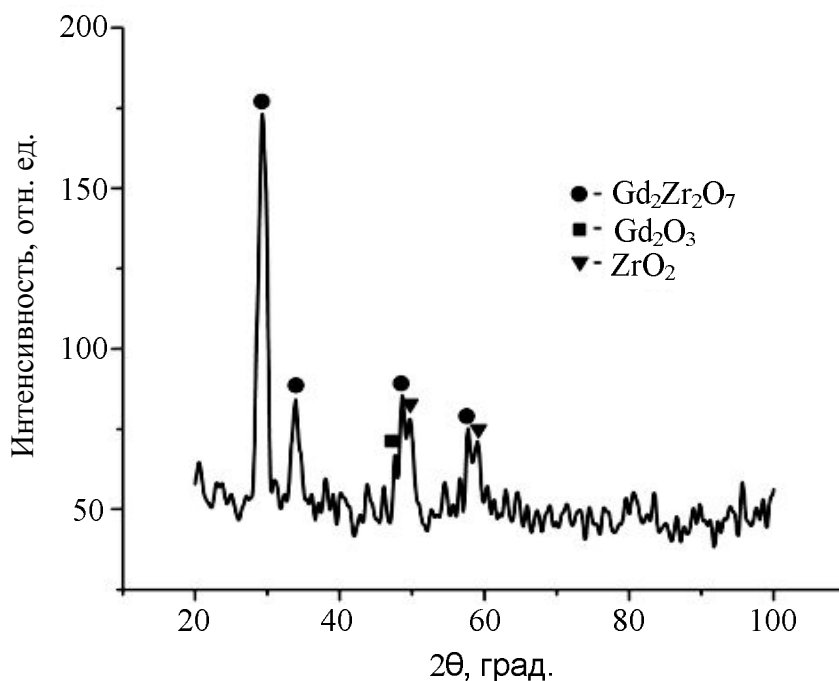


Рис. 2 – Дифрактограмма по 2θ , град. порошка $Gd_2Zr_2O_7$, после синтеза при $T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$.

С целью проведения полного синтеза и получения плотных образцов пирохлора было проведено спекание в вакууме в интервале температур $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов и горячее прессование в вакууме в интервале температур $1300 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном давлении 50 МПа и времени выдержки 1 час.

Спеканием в вакууме при сравнительно небольших временах не достигнуто получение плотных образцов пирохлора. Максимальная относительная плотность спеченных при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ образцов не превышает 72,54 % (рис. 3).

В отличие от спекания, относительная плотность горячепрессованных при постоянном давлении 50 МПа образцов пирохлора с увеличением температуры существенно увеличивается и при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ плотность составляет 92,49 % от теоретической (рис. 4).

При этом на дифрактограмме образцов пирохлора после горячего прессования при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 50\text{ МПа}$ (рис. 5) наблюдается увеличение количества линий пирохлора и уменьшение интенсивности и количества рентгеновских линий оксидов исходных компонентов.

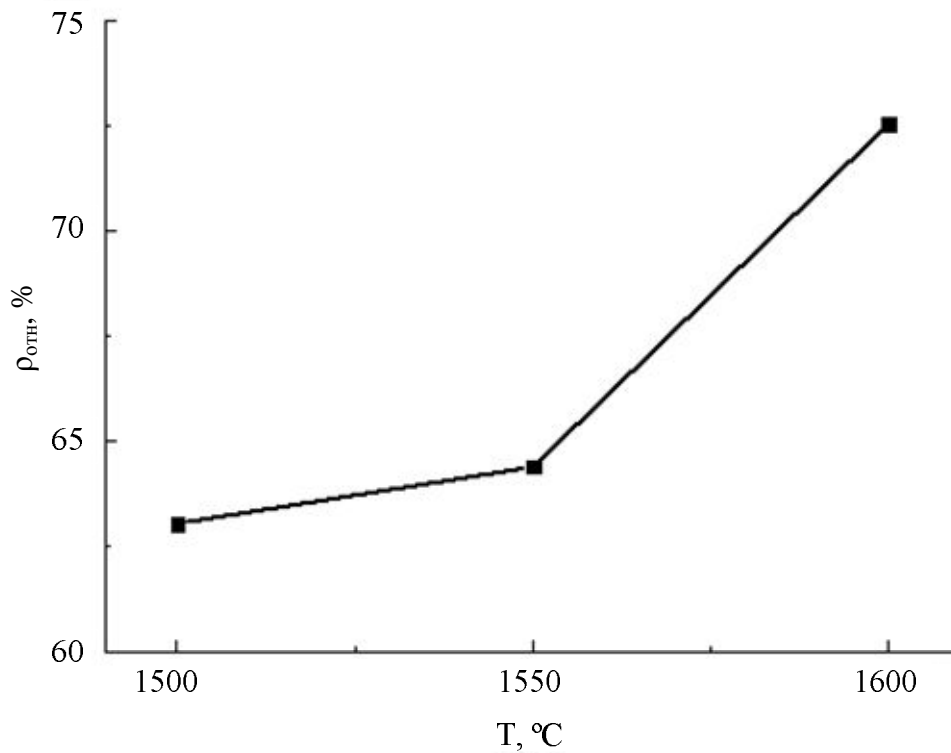


Рис. 3 – Зависимость относительной плотности образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры спекания в вакууме ($\tau = 2$ ч)

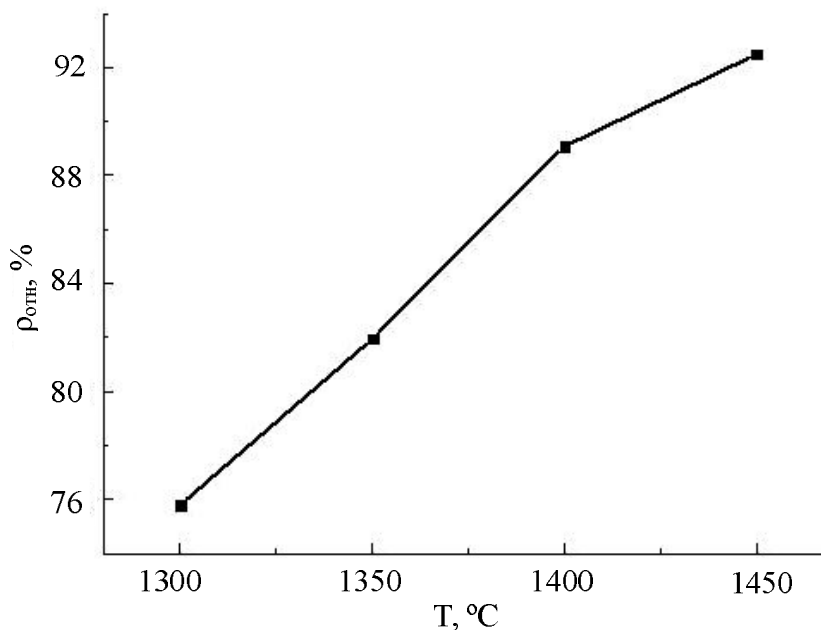


Рис. 4 – Зависимость относительной плотности образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры горячего прессования при постоянном давлении $P = 50$ МПа

Результаты испытаний на предел прочности при диаметральном сжатии образцов пирохлора после горячего прессования представлены на рис. 6.

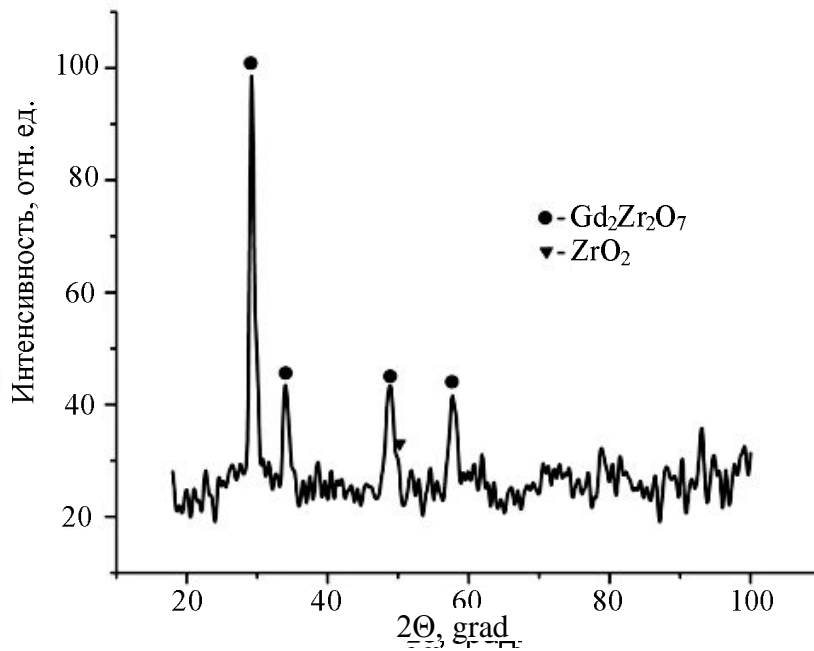


Рис. 5 – Дифрактограмма образца пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ после горячего прессования в вакууме при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ МПа}$, $\tau = 1\text{ ч}$.

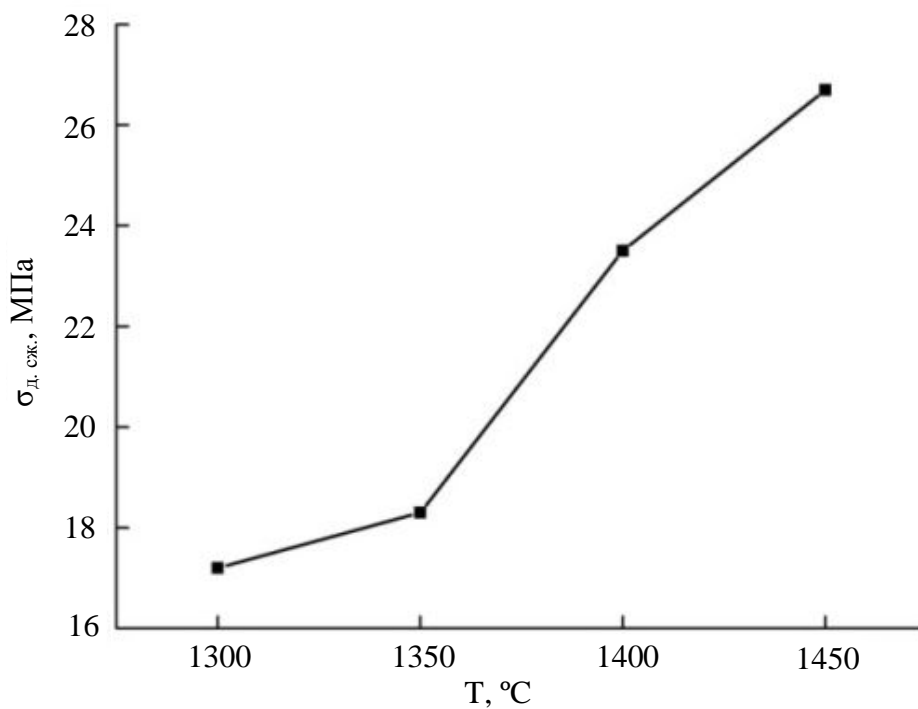


Рис. 6 – Зависимость предела прочности при диаметральном сжатии образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры горячего прессования: $P = 50\text{ МПа}$, $\tau = 1\text{ ч}$

При температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ значение $\sigma_{д.сж.}$ для образца пирохлора составляет $17,24\text{ МПа}$. С повышением температуры горячего прессования значения $\sigma_{д.сж.}$ полученных образцов увеличиваются и при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ достигают максимального значения – $26,7\text{ МПа}$.

В соответствии с формулой (3), значение предела прочности при изгибе

такого образца $\sigma_{\text{изг.}} = 58,74$ МПа. Таким образом, полученная керамика на основе пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ отвечает требованиям ГОСТа Р 50926-96 [7] к механической прочности матриц, которые могут быть использованы для иммобилизации ВАО.

На рис. 7 приведены фотографии микроструктуры скола образца пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, который был получен горячим прессованием в вакууме при температуре 1400°C и давлении 50 МПа.

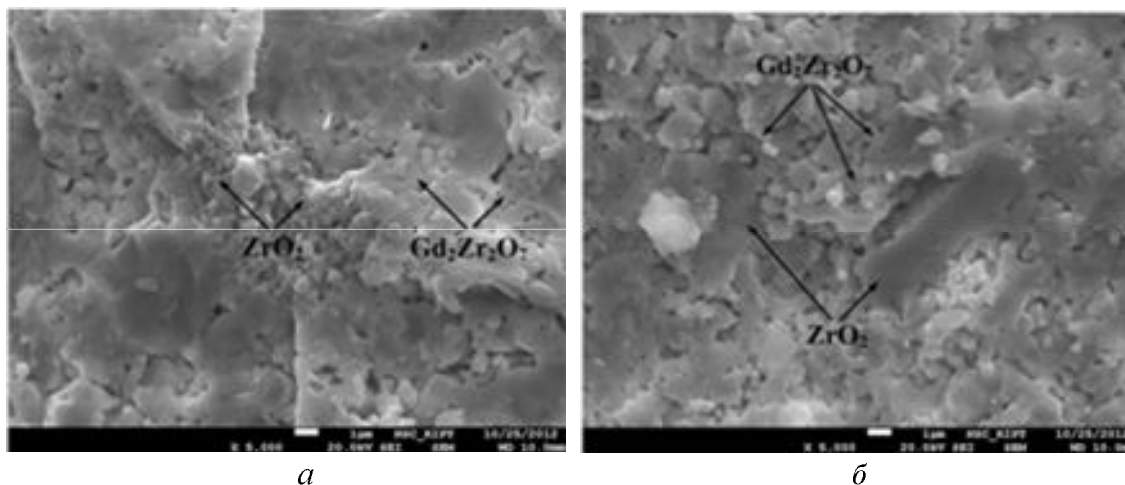


Рис. 7 – Микрофотография скола образца пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после горячего прессования: $T = 1400^\circ\text{C}$, $P = 50$ МПа, $\tau = 1$ ч.

Поровое пространство образовано как закрытыми мелкими овальными, так и канальными порами. Просматривается тенденция дробления канальной пористости перемычками. Анализ зерен по их химическому составу показал, что микроструктура полученного при данных условиях образца представлена в основном зернами пироксера с размерами от $0,7$ мкм до $2,5$ мкм (рис. 7).

Кроме зерен пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в структуре образца присутствуют как скопления мелких < 1 мкм зерен ZrO_2 (рис. 7, а), так и отдельные крупные ~ 10 мкм непроореагировавшие зерна ZrO_2 (рис. 7, б).

Именно присутствие таких скоплений мелких зерен, наряду с наличием отдельных крупных зерен, не позволило провести полный синтез пироксера в данном случае.

Для проведения полного синтеза и повышения плотности образцов пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ необходимо оптимизировать условия измельчения исходных порошков, включающие такие параметры, как отношение массы загрузки к массе шаров, диаметр шаров, скорость и время измельчения и т.д.

Выводы.

Методом твердофазных реакций при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$ в вакууме синтезирован цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Показано, что полученный материал, в основном, представлен пироксидом $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и незначительным количеством исходных оксидов.

Методом горячего прессования в вакууме при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 50\text{ МПа}$ получены керамические образцы пироксидов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с относительной плотностью 92,5 %. Предел прочности при изгибе, рассчитанный по результатам испытаний на диаметрально сжатие таких образцов, составляет 58,74 МПа. Этот результат соответствует требованиям ГОСТа Р 50926-96 к механической прочности отвержденных высокоактивных отходов.

Результаты данных исследований могут быть использованы для разработки керамических материалов, предназначенных для иммобилизации актиноидов и РЗЭ-актиноидной фракции ВАО.

Список литературы: 1. *Перевалов С.А.* Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы / *С.А. Перевалов* // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С. 107 – 114. 2. *Лаверов Н.П.* Искусственные минералы со структурой пироксидов и граната: матрицы для иммобилизации актинидсодержащих отходов / [*Н.П. Лаверов, С.В. Юдинцев, Т.С. Лившиц и др.*] // Геохимия. – 2010. – № 1. – С. 3 – 16. 3. *Юдинцев С.В.* Изучение фазообразования в системах Ca-Ce-Ti-Zr(Hf)-O для оптимизации синтеза актинидных матриц на основе пироксидов / *С.В. Юдинцев, С.В. Стефановский, С. Че* // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 3. – С. 70 – 80. 4. *Андреевская Е.Р.* Взаимодействие оксида циркония с оксидом гадолиния при температуре 1500 °С / *Е.Р. Андреевская, О.А. Корниенко* // Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного. – 2009. – № 109. – С. 117 – 125. 5. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения (ISO 5017-88): ГОСТ 2409-95. – [Действует от 1997-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 7 с. – (Межгосударственный стандарт). 6. *Глаголев В.В.* Оценка прочности хрупких материалов методом диаметрального сжатия / *В.В. Глаголев, А.Г. Ланин* // Методы исследования тугоплавких материалов. – М.: Атомиздат. – 1977. – С. 148 – 156. 7. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования: ГОСТ Р 50926-96. – [Действует от 1996-07-18]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 9 с. – (Государственный стандарт России).

References: 1. *Perevalov S.A.* Incorporation of actinides in the mineral-matrix / *S.A. Perevalov* // Russian Chemical Journal. – 2005. – Vol. XLIX, № 2. – P. 107 – 114. 2. *Laverov N.P.* Synthetic minerals with pyrochlore and garnet structures for immobilization of actinide-containing wastes / [*N.P. Laverov, S.V. Yudinsev, T.S. Livshits et al.*] // Geochemistry International. – 2010. – Vol. 48, № 1. – P. 1 – 14. 3. *Yudinsev S.V.* Izuchenie fazoobrazovaniya v sistemah Ca-Ce-Ti-Zr(Hf)-O dlja optimizacii sinteza aktinidnyh matric na osnove pirochlora (Reserch of phase formation in systems Ca-Ce-Ti-Zr (Hf)-O for optimization synthesis of actinide matrices based on pyrochlore) / *S.V. Yudinsev, S.V. Stefanovskij, S. Che* // Fizika i himija obrabotki materialov. – 2008. – № 3. – P. 70 – 80. (in Russian). 4. *Andrievskaya E.R.* Vzaimodeystvie oksida tsirkoniya s oksidom gadoliniya pri temperature 1500 °C (Reaction of zirconium

oxide with gadolinium oxide at the temperature 1500 °C) / *E.R. Andrievskaya, O.A. Kornienko* // Sbornik nauchnykh trudov OAO UkrNII Ogneuporov imeni A.S. Berezhnogo. – 2009. – № 109. – P. 117 – 125. (in Russian). **5.** Ogneupory. Metod opredelenija kazhushhejsja plotnosti, otkrytoj i obshhej poristosti, vodopogloshhenija (Refractories. Method for determination of bulk density, apparent and true porosity, water absorption) (ISO 5017-88): GOST 2409-95. – [Dejstvuet ot 1997-01-01]. – Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2004. – 7 p. – (Mezhhgosudarstvennyj standart). (in Russian). **6.** *Hlaholev V.V.* Otsenka prochnosti khrupkykh materijalov metodom dyametral'noho szhatyja (Evaluation of the strength of brittle materials by diametrical compression) / *V.V. Hlaholev, A.H. Lanyn* // Metody yssledovanyja tuhoplavkykh materijalov. – Moscow: Atomyzdat. – 1977. – P. 148 – 156. (in Russian). **7.** Othody vysokoaktivnye otverzhdennye. Obshhie tehicheskie trebovanija (High-level solidified waste. General technical requirements): GOST R 50926-96. – [Dejstvuet ot 1996-07-18]. – Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 1996. – 9 p. – (Gosudarstvennyj standart Rossii) (in Russian).

Поступила (Received) 12.05.15