

*Д-р техн. наук С. Ю. Саенко¹,
канд. физ.-мат. наук В. А. Шкуропатенко¹, Р. В. Тарасов¹,
А. Е. Сурков¹, С. А. Савина¹, А. Г. Миронова¹, Е. А. Прудывус¹,
д-р техн. наук Я. Н. Питак²*

*(¹ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина;*

*²НТУ «Харьковский политехнический институт»
г. Харьков, Украина)*

Получение высокоплотной цирконовой керамики

Введение

В свете развития атомной промышленности и энергетики проблема обращения с радиоактивными отходами во всем мире становится все более актуальной.

В современных условиях наиболее перспективным способом захоронения отходов является размещение их в глубинных устойчивых геологических формациях.

Включенные в матрицу, стеклообразную или керамическую, радиоактивные отходы герметично упаковывают в металлические контейнеры и помещают в скважины, выполненные в глубинном геологическом хранилище. Дополнительными барьерами против загрязнения среды радионуклидами служат металлический контейнер (как правило, из нержавеющей стали) и его защитное покрытие из коррозионно-стойких материалов (стали, титановые или никелевые сплавы), а также материал засыпки или наполнителя, располагаемый между контейнером с отходами и основной породой хранилища [1].

Для иммобилизации долгоживущих актиноидов и продуктов деления, в которых сосредоточена основная часть суммарной активности высокоактивных отходов (ВАО) отработавшего ядерного топлива атомных станций, отдается предпочтение разработке и созданию материалов на основе кристаллических матриц [2]. К материалам матриц предъявляют требования по коррозионной и радиационной стойкости, термической устойчивости и механической прочности, они должны включать максимально возможное количество ВАО. В качестве матриц предпочтительно использовать аналоги природных минералов, содержащих в своей

структуре радиоактивные элементы на протяжении геологических эпох и сохранивших при этом первоначальную структуру. В настоящий момент среди них известны циркон, пирохлор, голландит, цирконолит, перовскит, бритоцит, монацит и др. [3].

Несмотря на многочисленность предложенных типов иммобилизирующих матриц, окончательный выбор матрицы до сих пор не сделан. Поэтому поиск и исследования матриц для безопасной изоляции фракционированных ВАО остается актуальной научной и практической задачей.

Одним из возможных материалов для иммобилизации ВАО является циркон [4]. Циркон — перспективный материал, отличающийся низкими тепловым расширением и теплопроводностью [5; 6]. Основным недостатком циркона является его термическая диссоциация при нагревании до предплавительных температур [7]. Наличие других, кроме основной, фаз может приводить к появлению трещин из-за различия в значениях коэффициентов термического расширения отдельных фаз, что, в свою очередь, вызывает снижение химической стойкости материала матрицы. Температура начала и кинетика разложения существенно зависят от количества и состава примесей, наличие которых характерно для природных сырьевых материалов [8]. В зависимости от географии месторождения чистота и состав сопутствующих примесей значительно отличаются. Это оказывает большое влияние на физико-химические и механические свойства цирконовой керамики.

Одним из важнейших факторов для получения высоких физико-химических свойств материалов матриц является достижение их максимальной плотности. Одним из методов получения плотных образцов цирконовой керамики является метод горячего прессования (ГП) в вакууме.

Целью проведенной работы являлось исследование влияния некоторых технологических параметров на получение максимально плотной монофазной цирконовой керамики методом горячего прессования в вакууме.

Экспериментальная часть

В Украине наиболее доступным природным сырьевым материалом для получения цирконовой керамики является циркон марки КЦЗ (концентрат цирконовый зернистый) производства ПАО «Вольногорский ГМК». Для исследований использовали цирконовый концентрат марки КЦЗ исходной зернистости

и измельченный с целью не только получения более дисперсного порошка, но и более равномерного распределения примесей в нем. Химический состав цирконового концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав цирконового концентрата марки КЦЗ (ПАО «Вольногорский ГМК»)[5]

Наименование материала	Массовая доля, %							
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ +HfO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
КЦЗ	1,05	65,7	32,93	0,09	—	0,23	—	—

Измельчение цирконового концентрата марки КЦЗ проводили в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» в среде изопропилового спирта при скорости вращения 160 об/мин в течение 6, 9 и 12 ч. Соотношение порошка, мелющих тел и жидкости составляло 1:2:1 соответственно.

Образцы формовали в виде таблеток диаметром 14 и высотой 5—7 мм методом холодного двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе при давлении прессования 240 МПа.

Горячее прессование в вакууме осуществляли в графитовых пресс-формах на установке В4-Г конструкции и производства ННЦ ХФТИ. Для предотвращения нежелательного взаимодействия графита и материала образца использовали покрытия из порошка нитрида бора и клея ПВА.

Горячее прессование в вакууме проводили при постоянной температуре 1500 °С, времени выдержки 60 мин и давлениях 20, 30, 40, 50 МПа.

Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) образцов после спекания в вакууме и горячего прессования определяли гидростатически по ГОСТ 2409—95. Физико-механические свойства полученных керамических материалов определяли методом испытаний образцов на диаметрально сжатие [9]. Испытания проводили на разрывной машине Р-10. Расчет значений величин предела прочности при диаметрально сжатии ($\sigma_{\text{д. сж}}$) производили по формуле:

$$\sigma_{\text{д. сж}} = \frac{2F}{\pi h D},$$

где F — усилие разрушения, кг; h — высота образца, см; D — среднее значение диаметра, см.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН УМ-1 в K_{α} медном излучении).

Элементный анализ проводили на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе INCA Penta FET (Oxford). Исследование распределения по размерам микрочастиц делали с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес» [10]. Измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ исходного и измельченных порошков циркона показал, что местоположение пиков соответствует линиям $ZrSiO_4$, рентгеновские линии других соединений отсутствуют.

Гистограммы исходного и полученных в результате измельчения порошков циркона приведены на рис. 1, где видно,

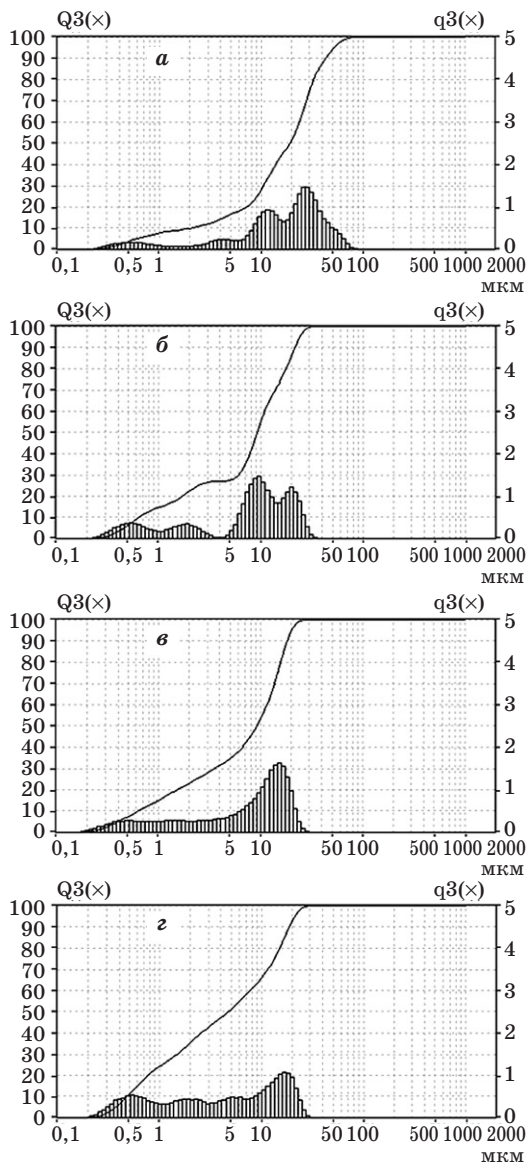


Рис. 1. Распределение по размерам микрочастиц порошков циркона:
a — $ZrSiO_4$ исходный, $S_{уд}=14\ 600\ \text{см}^2/\text{см}^3$;
б — $ZrSiO_4$, измельченный в течение 6 ч, $S_{уд}=25\ 650\ \text{см}^2/\text{см}^3$;
в — $ZrSiO_4$, измельченный в течение 9 ч, $S_{уд}=28\ 900\ \text{см}^2/\text{см}^3$;
г — $ZrSiO_4$, измельченный в течение 12 ч, $S_{уд}=40\ 350\ \text{см}^2/\text{см}^3$

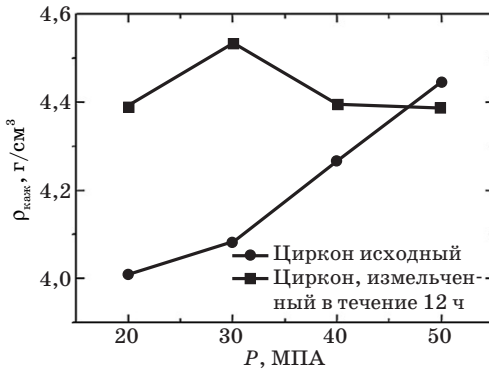


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов от давления горячего прессования (параметры горячего прессования: $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки 60 мин)

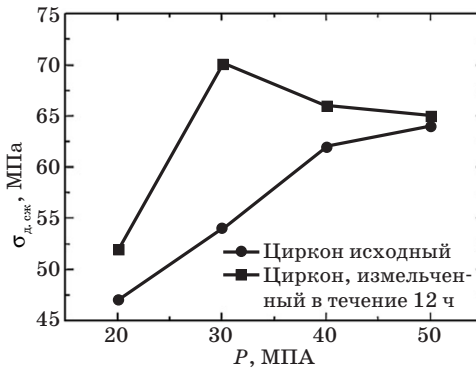


Рис. 3. Зависимость предела прочности при диаметральном сжатии от давления горячего прессования (параметры горячего прессования: $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки 60 мин)

из измельченного циркона в течение 12 ч, полученных горячим прессованием при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, времени выдержки 60 мин, давлении 30 МПа, и зависит от плотности полученных образцов.

Рентгенофазовым анализом образцов из исходного циркона после горячего прессования при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 40\text{ МПа}$ установлено наличие линий ZrSiO_4 , SiO_2 и ZrO_2 , что свидетельствует о начале термической диссоциации материала. Все линии кристаллических соединений распределены на фоне «галло».

что с увеличением времени помола дисперсность порошков повышается.

Для дальнейших исследований был взят исходный порошок и измельченный в течение 12 ч, который является наиболее дисперсным из полученных.

На рис. 2 приведена зависимость кажущейся плотности исследуемых образцов от давления горячего прессования. Как видно из рис. 2, наибольшую кажущуюся плотность (96,5 % от теоретической) имели образцы из порошка циркона, измельченного в течение 12 ч при давлении 30 МПа и времени выдержки 60 мин.

Исследования предела прочности при диаметральном сжатии (рис. 3) показали, что максимальное значение (70 МПа) достигнуто также на образцах

Это свидетельствует о появлении аморфной составляющей материала (рис. 4, а).

На рентгенограмме образца циркона, измельченного в течение 12 ч, после горячего прессования при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ МПа}$ присутствуют в основном линии циркона. Отсутствие «галло» на дифрактограмме свидетельствует о том, что при таких условиях прессования в измельченном в течение 12 ч цирконе аморфная фаза не появляется (рис. 4, б). При продолжительном измельчении примеси более равномерно распределяются в объеме и их количества недостаточно для возникновения реакции разложения.

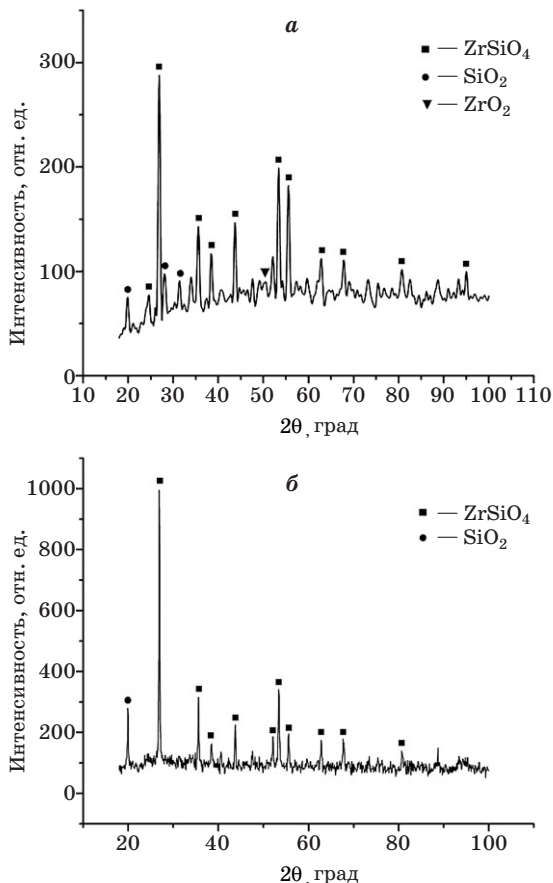


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ горячепрессованных образцов:

а — дифрактограмма образца циркона после горячего прессования при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 40\text{ МПа}$, $\tau = 60\text{ мин}$;
 б — дифрактограмма образца циркона, измельченного 12 ч, после горячего прессования при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ МПа}$, $\tau = 60\text{ мин}$

Выводы

Проведен комплекс исследований по получению плотной цирконовой керамики методом горячего прессования в вакууме порошковых компонентов. Показана зависимость уплотнения образцов из исходного порошка циркона и порошка циркона, измельченного в течение 12 ч, при горячем прессовании в вакууме.

Максимальное значение кажущейся плотности ($4,54 \text{ г/см}^3$ — $96,5\%$ от теоретической) и предела прочности при диаметральной сжатии (70 МПа) достигнуто для образцов из циркона, измельченного в течение 12 ч , при температуре горячего прессования 1500°C , давлении 30 МПа и времени выдержки 60 мин . Установлено, что при таких параметрах метод горячего прессования в вакууме позволяет получить высокоплотную монофазную цирконовую керамику, которая может быть использована как один из материалов для иммобилизации ВАО.

Библиографический список

1. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами : обзор по материалам зарубежной и отечественной печати / [Ажажа В. М., Белоус В. А., Габелков С. В. и др.]; под ред. акад. И. М. Нелюдова. — К. : Наук. думка, 2006. — 253 с.

2. Rodney C. Ewing. Nuclear waste forms for actinides / Rodney C. Ewing. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999. — Vol. 96. — P. 3432—3439.

3. Омеляненко Б. И. Минералогия и геохимия консервирующих матриц высокоактивных отходов / Б. И. Омеляненко, С. В. Юдинцев, Б. И. Никонов [и др.] // Геол. руд. месторождений. — 1997. — Т. 39, № 3. — С. 211—228.

4. Бураков Б. Е. Синтез кристаллических матриц для иммобилизации актиноидов / Б. Е. Бураков, Е. Б. Андерсон, М. В. Заморянская [и др.] // Тр. Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина. — 2006. — Т. 11. — С. 65—104.

5. Кульметьева В. Б. Получение керамического материала на основе циркона / В. Б. Кульметьева, М. Н. Каченюк, С. Е. Порозова [и др.] // ПМ и ФП. Известия вузов. — 2010. — № 3. — С. 34—39.

6. Красный А. В. Разработка процессов получения керамических материалов на основе циркона : автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. т. наук : 05.16.06 / Александр Борисович Красный. — Пермь, 2009. — 20 с.

7. Kaiser A. R. Thermal stability of zircon (ZrSiO_4) / A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — V. 28. — P. 2199—2211.

8. Kaiser A. Studies on the thermal stability of ZrSiO_4 and its corrosion resistance to alkaline and alkaline-earth oxides / A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle // Proc. 48-th Int. Coll. On Refractories. Stahl und Eisen. — 2005. — № 9 Special. — P. 124—129.

9. 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.

Рецензент к. т. н. Гальченко Т. Г.