

*Д-р техн. наук С. Ю. Саенко,
канд. физ.-мат. наук В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов,
К. В. Лобач, А. Е. Сурков, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Высокоплотный керамический материал $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора для экологически безопасной изоляции РАО

Введение

Цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, имеющий кубическую пирохлоровую структуру, находит широкое применение в промышленности и ядерной энергетике благодаря сочетанию таких свойств, как высокая термическая, коррозионная и радиационная стойкость, низкая температура спекания и низкая теплопроводность [1—4]. Его используют в качестве термического барьерного покрытия, возможного материала для поглощающих элементов стержней управления и защиты ядерного реактора, а также в качестве матричного и иммобилизационного материала для подготовки к долговременному хранению или окончательному захоронению высокоактивных отходов (ВАО).

Цирконат гадолиния получали твердофазным [5] и гидротермальным [6] синтезом, золь-гель методом [5], методом совместного осаждения [7] и др. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, например, высокотемпературная обработка при твердофазном синтезе приводит к существенной агломерации частиц порошка и, как следствие, к росту зерна в спеченном материале. Методы мокрой химии предусматривают использование дорогих высокочистых реагентов. Использование перечисленных методов зачастую требует значительного времени для синтеза цирконата гадолиния со структурой пирохлора ниже температуры фазового перехода «порядок—беспорядок» — 1550 °С. Вместе с тем, применение методов горячего прессования (ГП) и электроконсолидации [8] позволяет не только достигать снижения температуры синтеза и уменьшения времени термообработки, но и получать высокоплотные образцы целевого материала. Это создает благоприятные предпосылки для использования исследуемого пирохлора в качестве возможного материала инертной матрицы для иммобилизации плутония.

Целью данной работы являлось получение ГП в вакууме высокоплотного керамического материала со структурой пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным синтезом и методом совместного осаждения компонентов (СОК).

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения твердофазным синтезом соединений со структурой пирохлора использовали оксид циркония и оксид гадолиния. В случае синтеза цирконатных пирохлоров методом СОК использовали безводный оксинитрат циркония (ГНПО «Цирконий») и оксид гадолиния, растворенный в азотной кислоте. Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония NH_4OH (ГОСТ 3760—79).

Для осуществления твердофазного синтеза смешивание исходных оксидов проводили в планетарной монмельнице «Pulverisette 6» (Германия) в среде изопропилового спирта со скоростью вращения 300 об./мин в течение 3 ч.

Термообработку шихты, полученной твердофазным синтезом и методом СОК, проводили на воздухе в высокотемпературной электропечи Nabertherm P310 (Германия) при температуре 1450 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

Образцы формовали в виде таблеток диаметром 14 мм и высотой 3—4 мм методом холодного двустороннего осевого прессования на гидравлическом прессе под давлением 240 Н/мм².

ГП проводили в вакууме в пресс-формах из графита на установке В4-Г конструкции и производства ННЦ ХФТИ. Для предотвращения нежелательного взаимодействия графита и материала образца использовали защитное покрытие.

Для получения высокоплотных образцов использовали температуру 1450 °С и давление (p) от 30 до 50 Н/мм². Повышение температуры выше 1450 °С для пирохлора состава $Gd_2Zr_2O_7$ ограничено тем, что при температуре 1550 °С происходит дестабилизация кристаллической решетки пирохлора, что приводит к появлению искаженной флюоритовой структуры [9].

Фазовый состав материалов до и после термообработок исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-1,5, CuK_α с никелевым фильтром для ослабления K_β -составляющей характеристического излучения). Для идентификации фаз использовалась база дифракционных данных ASTM.

Для определения процессов, происходящих во время нагревания этих порошков, проводили дифференциальный термический

анализ (ДТА) на термоанализаторе SDT Q600 V20.9 Build 20 в интервале температур 20—1200 °С со скоростью нагрева 10 °С /мин.

Исследование структуры керамических материалов и рентгеноспектрометрические измерения состава проводили на сканирующим электронном микроскопе JEM-7001 F (SEM), оснащенном рентгеновским EPC микроанализатором Oxford INCA PentaFET-x3 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Обработка рентгеновских спектров осуществлялась при помощи программы Oxford Instruments INCA 4.11.

Результаты и их обсуждение

Твердофазный синтез. С целью достижения синтеза монофазного пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ было проведено более интенсивное измельчение исходных оксидов циркония и гадолиния в планетарной мономельнице в твердосплавном контейнере. Интенсивное измельчение проводили в среде изопропилового спирта в отношении Т:Ж — 1:1,5 в течение 3 ч со скоростью вращения 300 об./мин, при этом использовали 75 шаров из твердого сплава диаметром 8 мм. Отношение массы загрузки к массе шаров — 1:2,7. После сушки исходной смеси при температуре 90 °С в течение 24 ч проводили ДТА и ТГА порошка пирохлора, полученного твердофазным синтезом (рис. 1).

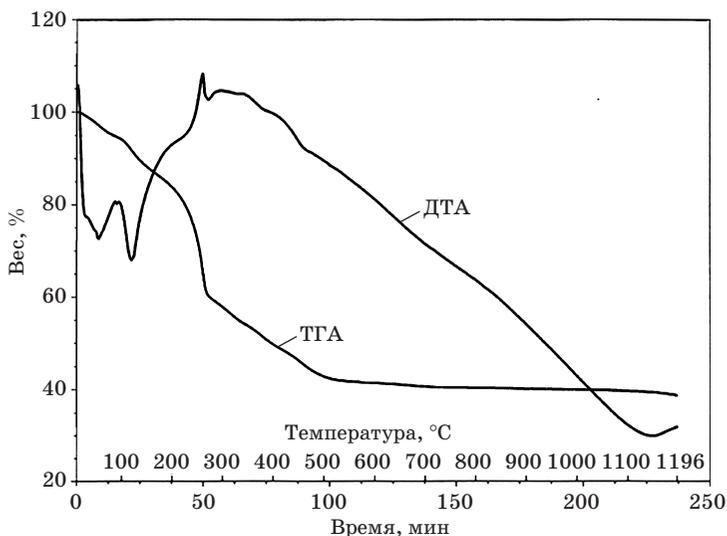


Рис. 1. ДТА и ТГА порошка пирохлора, полученного твердофазным синтезом

Расположение экстремальных точек на кривых ДТА и ТГА указывает на то, что разложение компонентов смеси пирохлорового состава происходит в несколько стадий. Большой пологий эндотермический эффект в области от 10 до 260 °С на кривой ДТА представляет собой первую стадию разложения и свидетельствует об удалении гигроскопичной воды. Малый эндотермический пик с экстремальной точкой 300 °С на кривой ДТА и связанная с ней точка перегиба на кривой ТГА свидетельствует о второй стадии разложения, во время которой происходит термическое разложение гидроксида гадолиния $Gd(OH)_3$. Точка перегиба на кривой ТГА, соответствующая температуре 650 °С, свидетельствует о начале третьей стадии, во время которой происходит удаление остатков химических соединений с изопропиловым спиртом. Подобный случай рассматривается авторами [10] при термическом разложении шихты пирохлорового состава на основе лантана. Вид кривой ТГА после температуры 750 °С свидетельствует о том, что процессы, связанные с потерей массы, практически заканчиваются и, по-видимому, начинается синтез пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$.

После синтеза порошка пирохлора с целью разрушения образовавшихся агломератов было проведено дополнительное измельчение в течение 1 ч со скоростью вращения 150 об./мин. Сформованные из полученного порошка пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ образцы в виде таблеток подвергались ГП в вакууме под давлением от 30 до 50 Н/мм², при температуре 1450 °С и времени выдержки под давлением 1 ч. С ростом значения давления (p) наблюдается повышение относительной плотности ($\rho_{отн}$), которая достигает максимального значения при давлении 50 Н/мм² и составляет 95,27 % от теоретической (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ образца, полученного после ГП, показал наличие единственной фазы пирохлора — $Gd_2Zr_2O_7$ (рис. 3).

Электронномикроскопические исследования скола образца пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$, полученного ГП в вакууме при температуре

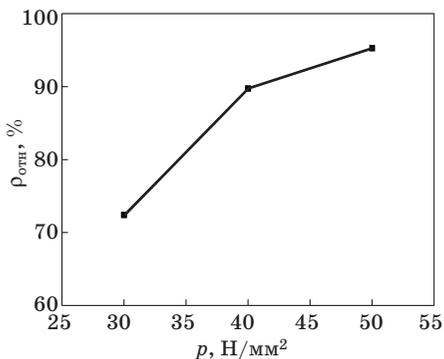


Рис. 2. Зависимость относительной плотности образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ от давления ГП при $T = 1450$ °С, $\tau = 1$ ч

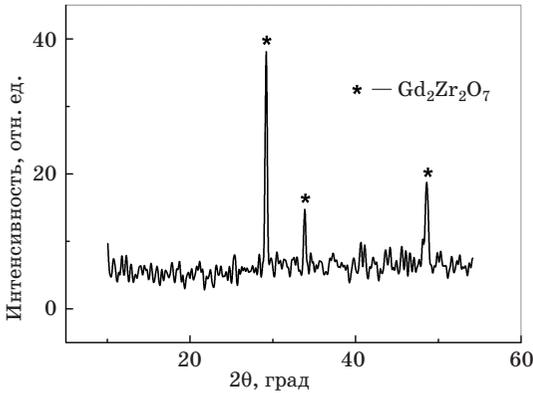
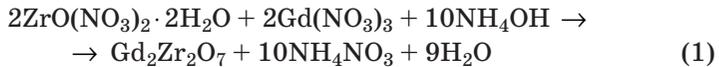


Рис. 3. Дифрактограмма образца пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ (твердофазный синтез) после ГП: $T = 1450^\circ C$, $p = 50 \text{ Н/мм}^2$, $\tau = 1 \text{ ч}$

1450 °С, давлении 50 Н/мм² и времени выдержки под давлением 1 ч, показали, что полученный материал имеет достаточно выраженную структурную и композиционную однородность. Микроструктура материала образца состоит из равномерно распределенных зерен размера 1—1,5 мкм (рис. 4).

Метод совместного осаждения компонентов (СОК). Получение порошков пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ методом СОК осуществлялось в соответствии со следующей реакцией:



Расчет количества исходных материалов проводили в соответствии с реакцией (1).

Необходимое количество оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в минимальном объеме кипящей воды. К полученному раствору добавляли требуемое количество раствора азотнокислого гадолиния, который получали растворением оксида гадолиния Gd_2O_3 в азотной кислоте. В качестве осадителя — буферного раствора использовали 25 % раствор гидроксида аммония NH_4OH . Количество раствора NH_4OH брали из расчетов получения образцов смеси с рН, равной 9—13 [11]. Совместное осаждение проводили при прямом порядке смешива-

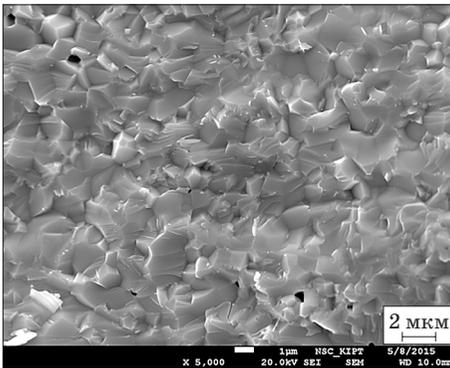


Рис. 4. Микроструктура скола образца пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ (твердофазный синтез) после ГП: $T = 1450^\circ C$, $p = 50 \text{ Н/мм}^2$, $\tau = 1 \text{ ч}$

ния компонентов введением осадителя в раствор солей в условиях нагрева 50—70 °С при непрерывном перемешивании. Полученный гель перемешивали дополнительно в течение 30 мин и потом сушили 24 ч при температуре 90 °С. Высушенный гель подвергали измельчению с целью разрушения образовавшихся агломератов в течение 1 ч со скоростью вращения 150 об./мин в планетарной мономельнице.

С целью выбора оптимальных условий синтеза соединений типа пирохлора исследовали высушенную при температуре 90 °С смесь исходных реагентов методом ДТА/ТГА. На рис. 5 приведены кривые ДТА/ТГА порошков пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$. На кривой ДТА можно отметить шесть термических эффектов при температурах: 50; 90; 120; 270; 500 и 1150 °С. В области от 50 до 120 °С происходили эндотермические процессы: удаление гигроскопичной воды и избыточных количеств исходных реагентов. С этим связана заметная потеря массы исследуемой навески порошка. Экзотермический процесс с экстремальной точкой в 270 °С, вероятно, соответствует реакции термического разложения образовавшегося в ходе реакции (2) нитрата аммония NH_4NO_3 . В соответствии с литературными данными термическое разложение нитрата аммония при температуре 270 °С проходит с выделением тепла, очевидно, согласно реакции:

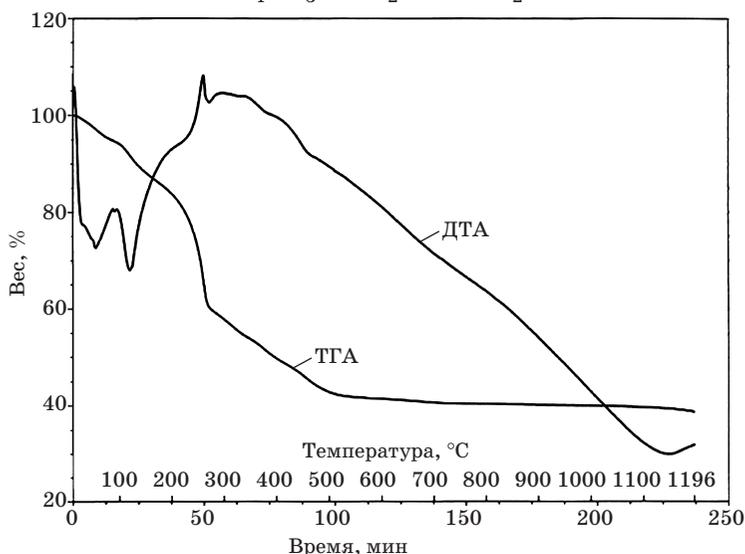


Рис. 5. Кривые ДТА/ТГА анализа порошка пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ (СОК)

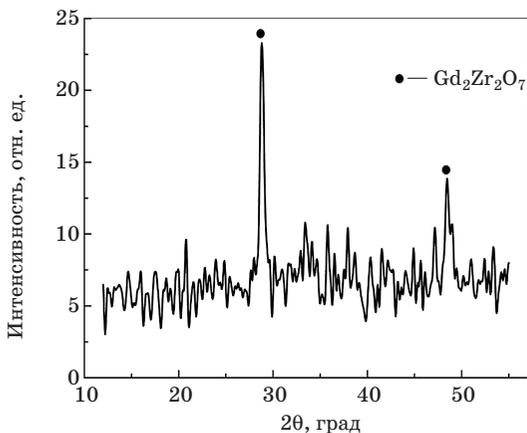


Рис. 6. Данные РФА порошка пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ (СОК), синтез $T = 1150^\circ C$, 1 ч

$500^\circ C$ — для разложения гидроксидов, синтез осуществляли при температуре $1150^\circ C$ в течение 1 ч.

Данные рентгеновского фазового анализа синтезированного порошка пироксера ($T = 1150^\circ C$, $\tau = 1$ ч), полученного методом СОК, показали присутствие только одной фазы — пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ (рис. 6).

Образовавшиеся агломераты после синтеза порошка пироксера, аналогично твердофазному синтезу, подвергались дополнительному измельчению со скоростью вращения 150 об./мин (1 ч). Сформованные образцы из полученного порошка пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ подвергались ГП в вакууме при $T = 1450^\circ C$

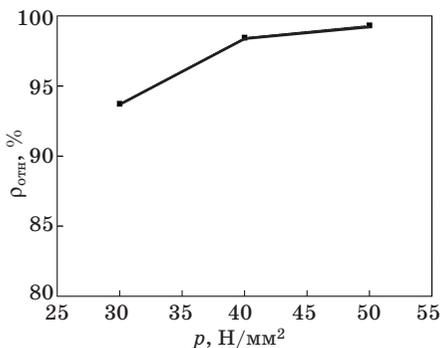


Рис. 7. Зависимость относительной плотности образцов пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ от давления ГП при $T = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ ч

Пятый слабо выраженный пик при температуре $500^\circ C$ свидетельствует о начале кристаллизации пироксера. Шестой эндотермический пик ($1150^\circ C$), вероятно, связан с окончанием кристаллизации пироксера. Термообработку шихты пироксеров, полученных методом СОК, проводили на воздухе при температуре

при температуре $500^\circ C$ — для разложения гидроксидов, синтез осуществляли при температуре $1150^\circ C$ в течение 1 ч. Данные рентгеновского фазового анализа синтезированного порошка пироксера ($T = 1150^\circ C$, $\tau = 1$ ч), полученного методом СОК, показали присутствие только одной фазы — пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ (рис. 6). Образовавшиеся агломераты после синтеза порошка пироксера, аналогично твердофазному синтезу, подвергались дополнительному измельчению со скоростью вращения 150 об./мин (1 ч). Сформованные образцы из полученного порошка пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ подвергались ГП в вакууме при $T = 1450^\circ C$ в течение 1 ч при давлении 30, 40 и 50 Н/мм². Относительная плотность полученных образцов возрастает от 93,73% и до ~100% (рис. 7).

После ГП на дифрактограмме образца пироксера наблюдается увеличение количества линий пироксера и их интенсивности, что свидетельствует о продолжении синтеза этого соединения под давлением (рис. 8). По видимому, для осуществле-

ния полного синтеза цирконата гадолиния со структурой пироклора необходимо увеличить время выдержки образцов под давлением при температуре 1450 °С.

Электронная микроскопия скола образца пироклора после ГП в вакууме при температуре 1450 °С, давлении 50 Н/мм² и времени выдержки 1 ч характеризуется однородной микроструктурой и представлена зернами с размерами ~ 1,0 мкм (рис. 9). Метод СОК позволяет синтезировать наноразмерные порошки, что вероятно, и обеспечивает возможность получать высокоплотные образцы пироклора в сравнении с пироклором Gd₂Zr₂O₇, полученным твердофазным синтезом. Максимальная плотность материала после ГП составляет ~ 99 %.

Исходя из поставленной задачи — уверенном получении высокоплотных мелкозернистых материалов образца цирконата гадолиния со структурой пироклора до температур фазового перехода, использовали ГП ($T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ Н/мм}^2$ и время выдержки под давлением 1 ч) порошков, полученных обоими методами синтеза. Относительная плотность образцов, спрессованных из синтезированных методом СОК порошков, составила 99 %, в то время

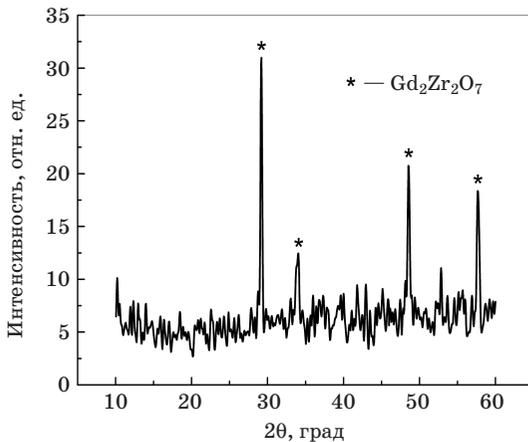


Рис. 8. Дифрактограмма образца пироклора Gd₂Zr₂O₇ (метод СОК) после ГП: $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ Н/мм}^2$, $\tau = 1\text{ ч}$

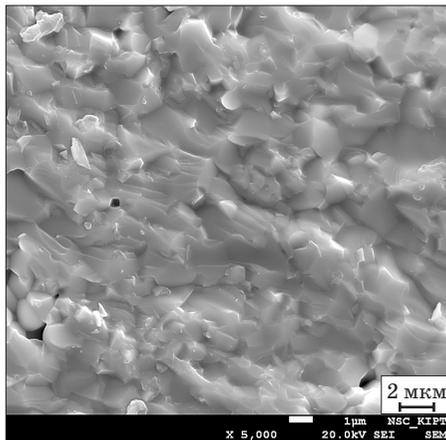


Рис. 9. Микроструктура скола образца пироклора Gd₂Zr₂O₇, полученного методом СОК, после ГП: $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ Н/мм}^2$, $\tau = 1\text{ ч}$

как из полученных твердофазным синтезом — 95,27 %. С точки зрения достижения поставленной цели метод СОК является более предпочтительным.

Выводы

Твердофазным синтезом при температуре 1450 °С, $\tau = 2$ ч и методом совместного осаждения компонентов при температуре 1150 °С, $\tau = 1$ ч синтезирован пирохлор $Gd_2Zr_2O_7$. Рентгенофазовый анализ показал, что в синтезированных материалах преобладает основная фаза — пирохлор $Gd_2Zr_2O_7$.

Керамические образцы пирохлора после ГП при температуре 1450 °С, $\tau = 1$ ч обладают однородной микроструктурой с размером зерна 1,0—1,5 мкм (твердофазный синтез) и $\sim 1,0$ мкм (метод СОК). Максимальная относительная плотность материалов образцов, полученных твердофазным синтезом и методом СОК, составляет 95,27 и 99 % соответственно.

Полученные высокоплотные керамические материалы со структурой пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ являются перспективными для применения в различных отраслях промышленности, где требуются высокие коррозионные, радиационные и механические свойства.

Библиографический список

1. Ewing R. C. Nuclear waste disposal — pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides / R. C. Ewing, W. J. Weber, J. Lian // *J. of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 95, № 11. — P. 5949—5971.
2. The replacement of titanium by zirconium in ceramics for plutonium immobilization / M. W. A. Stewart, B. D. Begg, E. R. Vance [etc.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2002. — Vol. 713. — P. 311—318.
3. Xiao H. Y. Pressure induced structural transformation in $Gd_2Ti_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7$ / H. Y. Xiao, W. J. Weber // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2011. — Vol. — 23. — № 3. (23 035501).
4. Mechanical properties of fluorite-related oxides subjected to swift ion irradiation: Pyrochlore and zirconia / G. Sattonnay, S. Moll, V. Desbrosses [etc.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2010. — Vol. 268. — P. 3040—3043.
5. Thermophysical Properties of Rare-Earth-Stabilized Zirconia and Zirconate Pyrochlores as Surrogates for Actinide-Doped Zirconia / K. Shimamura, T. Arima, K. Idemitsu [etc.] // *Int. J. Thermophys.* — 2007. — Vol. 28. — P. 1074—1084.
6. Томкович М. В. Образование в гидротермальных условиях и особенности строения наночастиц на основе системы $ZrO_2-Gd_2O_3$ / М. В. Томкович, Е. Р. Андриевская, В. В. Гусаров // *Наносистемы: Физика, химия, математика*. — 2011. — Т. 2, № 2. — С. 6—14.

7. Шабалін Б. Г. Синтез керамічних матриць на основі штучних сполук зі структурами цирконоліту, пірохлору і гранату / Б. Г. Шабалін, Ю. О. Тітов // Мінерал. журн. — 2009. — Т. 31, № 4. — С. 49—59.

8. Установление оптимальных параметров процесса элетроконсолидации для получения керамик HfB_2 и ZrB_2 / С. Ю. Саенко, Е. А. Светличный, К. В. Лобач [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 141—146.

9. Андреевская Е. Р. Взаимодействие оксида циркония с оксидом гадолиния при температуре 1500 °С / Е. Р. Андреевская, О. А. Корниенко // Зб. наук. пр. ВАТ УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного. — X. : Каравела, 2009. — № 109. — С. 117—125.

10. Jarligo Maria Ophelia D. Physicochemical Properties of Single Phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powder / Maria Ophelia D. Jarligo, Yan-Sheng Kang, Akira Kawasaki // Materials Transactions. — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 189—192.

11. Phase equilibria in the ZrO_2 — $\text{GdO}_{1.5}$ system at 1400—1700 °С / M. Zinkevich, Ch. Wang, F. M. Morales [etc.] // J. of Alloys and Compounds. — 2005. — Vol. 398, №. 1—2. — P. 261—268.

Рецензент канд. техн. наук Шулик И. Г.