

На правах рукописи

З О Е М О У

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ И
АЛЮМИНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ КАК МАТРИЦА ДЛЯ
ВКЛЮЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, с.н.с.
Меркушкин Алексей Олегович

Официальные оппоненты: Заведующий лабораторией
хроматографии радиоактивных элементов
ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина
доктор технических наук, профессор
Гелис Владимир Меерович

доцент кафедры Технологии редких
элементов и наноматериалов на их основе
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
кандидат химических наук
Клименко Ольга Михайловна

Ведущая организация: ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Защита состоится 22 декабря 2011 года на заседании диссертационного совета
Д 212.204.09 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125480 г. Москва, ул. Героев
Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в 15 часов в конференц-зале им. Академика
Легасова ИМСЭН-ИФХ (к. 116).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ
им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «16» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В развитых странах значительная часть электроэнергии производится на атомных электростанциях. Неизбежным следствием деятельности предприятий ядерной энергетики является образование радиоактивных отходов, представляющих экологическую опасность. По объему среди них преобладают низкоактивные и среднеактивные отходы, которые отверждают битумированием или цементированием. Более сложной является проблема обращения с жидкими высокоактивными отходами (ВАО) с активностью выше 1 Ки/л. Они в большом количестве образуются при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и имеют очень сложный химический и радиоизотопный состав, зависящий от типа реактора, времени предварительной выдержки ОЯТ, технологии его переработки и др. В них содержатся элементы топлива (изотопы U), трансурановые элементы, продукты деления, компоненты оболочек топливных сборок и пр.

Хранение ВАО в жидком виде дорого и небезопасно. Наиболее экологически безопасным и экономичным способом утилизации этих отходов является включение в твердые матрицы с последующим размещением в глубоких геологических хранилищах. Для иммобилизации жидких ВАО от текущей переработки ОЯТ и ранее накопленных отходов в России на ФГУП «ПО «Маяк» применяют алюмофосфатное стекло, в других странах (Франция, Великобритания) используют боросиликатное стекло. Однако стеклянные матрицы вряд ли можно признать подходящими для надёжной долговременной иммобилизации актиноидсодержащих ВАО в связи с большими периодами полураспада входящих в их состав трансурановых элементов. Кроме того, эти матрицы обладают способностью к кристаллизации (расстекловыванию), что ведет к увеличению их растворимости в грунтовых водах. С точки зрения долговременной геологической стабильности более перспективны матрицы на основе искусственных минеральных фаз. Для иммобилизации долгоживущих изотопов т. наз. «минорных» актиноидов интерес, в частности, представляет модифицированный перовскит – ABO_3 , где структурные позиции "А" занимают трёхзарядные катионы лантаноидов, а позиции "В" – алюминия или железа.

Однако в связи с тугоплавкостью исходных соединений (оксиды РЗЭ, Al) синтез таких матриц требует продолжительного нагрева при высоких температурах. Поэтому поиск альтернативного способа синтеза порошков, позволяющего снизить температу-

ру обжига спрессованных образцов с получением непористого керамического материала, является актуальной задачей.

Целью работы являлось получение непористой керамики на основе алюминатов, ферритов РЗЭ и их твёрдых растворов методом холодного прессования с последующим спеканием (ХПС), установление фазового состава и определение скорости выщелачивания радионуклидов. Кроме того, в цель работы также входило исследование влияния пористости керамической матрицы на скорость выщелачивания радионуклидов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи: обосновать способ синтеза тонкодисперсных оксидных порошков, пригодных для получения непористой керамики методом ХПС; оптимизировать процесс синтеза керамики на всех его стадиях (подготовка пресс-порошков и их консолидация) для получения материала с близкой к нулю открытой пористостью и плотностью более 97% от теоретической; получить образцы керамики в широком диапазоне открытой пористости, а также исследовать её влияние на скорость выщелачивания радионуклидов; изучить влияние степени взаимного замещения Al и Fe на свойства керамики и её устойчивость к выщелачиванию актиноидов на примере инкорпорированного ^{241}Am .

Научная новизна. Впервые методом «мокрого сжигания», получены тонкодисперсные порошки составов $\text{ReeFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0\dots 1$, Ree=La, Gd). Показано, что твёрдофазный синтез ферритов РЗЭ в полученных порошках завершается при температуре до 750 °С, алюминатов – в диапазоне температур 750-900 °С. Методом рентгенофазового анализа исследованы порошки составов $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{FeO}_3$ и $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{AlO}_3$ ($x=0\dots 1$). Установлено, что при замещении более 50% La на Gd гексагональная решётка LaAlO_3 переходит в орторомбическую решётку GdAlO_3 .

Показано, что частичное замещение алюминия железом позволяет снизить температуру обжига алюминатной керамики с получением непористого материала.

Впервые изучена скорость выщелачивания ^{90}Sr из ферритной керамики в широком диапазоне открытой пористости (от 0,1 до 28%). Показано, что при использовании в расчётах геометрической поверхности монолитных образцов скорость выщелачивания снижается с уменьшением открытой пористости материала. При использовании в расчётах поверхности, измеренной адсорбционным методом, различия в скоростях выщелачивания из керамики с разной пористостью в значительной степени нивелируются.

Впервые исследована устойчивость алюминатно-ферритной керамики $\text{ReeFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0\dots 1$, $\text{Ree}=\text{La}, \text{Gd}$) к выщелачиванию радионуклидов ^{90}Sr , ^{241}Am). Показано, что наименьшей скоростью выщелачивания характеризуются матрицы на основе алюмината и феррита лантана.

Практическая значимость. Методом ХПС из шихты оксидов РЗЭ, Al, Fe получена керамика с близкой к нулю открытой пористостью и плотностью более 97% от теоретической. Найдены режимы получения и консолидации порошков. На примере инкорпорированных ^{241}Am и ^{90}Sr подтверждена высокая устойчивость полученной керамики к выщелачиванию водой.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международной конференции по химической технологии 2011 г. (Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 работы, в том числе одна статья в рецензируемом журнале из перечня ВАК.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Изложена на 151 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц, 19 рисунков, и 198 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследований.

Глава 1. Литературный обзор. Освещено современное состояние проблемы обращения с ВАО. Рассмотрен их радионуклидный состав и дана оценка потенциальной биологической опасности основных радионуклидов. Показано, что наибольшую опасность представляют долгоживущие актиноиды, прежде всего, изотопы америция, целиком попадающие в ВАО при переработке ОЯТ.

Дан обзор основных матричных материалов, рассмотрены их основные свойства и предъявляемые к ним требования (механическая прочность, радиационная и химическая устойчивость). Показано, что применяемые в настоящее время для иммобилизации ВАО стеклянные матрицы, обладая рядом достоинств, имеют недостаточную химическую устойчивость (особенно при высоких температурах) и склонны к девитрификации (расстекловыванию). Вследствие этого они не пригодны для иммобилизации наиболее опасных долгоживущих радионуклидов. Полифазные керамические материалы, в том числе и наиболее детально изученную керамику Синрок, нецелесооб-

разно использовать для отверждения фракционированных отходов. Для этой цели больше подходят матрицы на основе индивидуальных кристаллических фаз.

Рассмотрены основные монофазные керамические матрицы, предлагаемые для иммобилизации актиноидов. Показано, что фазы со структурой перовскита обладают высокой ёмкостью по отношению к актиноидам и достаточной химической устойчивостью. Обоснован интерес к перовскитовой керамике на основе алюминатов и ферритов РЗЭ.

Глава 2. Использованные реактивы, оборудование и методы исследования.

Для приготовления порошков использовали реактивы с квалификацией чистоты не ниже «х.ч.». Порошки для получения керамики синтезировали методом «мокрого сжигания» смеси нитратов соответствующих металлов с глицином с последующей дезагрегацией в планетарной мельнице Pulverisette 5. Дисперсный состав порошков определяли методом гранулометрического экспресс-анализа с использованием лазерного дифракционного микроанализатора NanoTec Laser Particle Sizer Analysette 22 в диапазоне измерения от 100 нм до 1000 мкм. Морфологию частиц порошка изучали с помощью сканирующей (растровой) электронной микроскопии (микроскоп Vega3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана). Фазовый состав порошков изучали методом рентгенофазового анализа, элементный микроанализ керамики проводили с использованием полупроводникового энергодисперсионного детектора INCA 50 с площадью 50 мм² фирмы Oxford Instruments и программного обеспечения INCA 350 и AZtec.

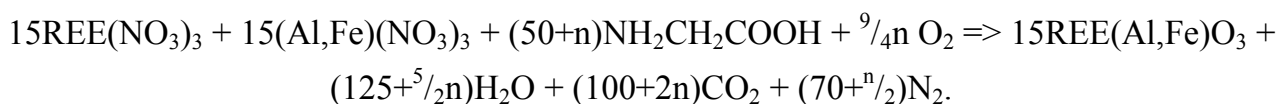
Для формования заготовок применяли холодное одноосное двустороннее пресование, режим которого подбирали в ходе экспериментов (глава 3). Заготовки в виде таблеток (диаметр 12 мм, толщина 2-3 мм) спекали в высокотемпературной печи ТК-5,6-1650.Н.1Ф с нагревателями из хромита лантана в воздушной атмосфере (максимальная температура в камере печи - 1650°C). Скорость нагрева составляла 5 °C/мин, скорость охлаждения не контролировалась, температуру и продолжительность изотермической выдержки подбирали экспериментально (главы 3, 4).

Керамические образцы изучали методами гидростатического взвешивания, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Выщелачивание радионуклидов вели дистиллированной водой из монолитных (таблетки) или измельчённых (порошок фракции 100-250 мкм) образцов керамики в динамическом режиме (фторопластовые аппараты, 90°C, скорость потока воды 0,27 и 0,17 мл/мин) в течение 15-20 суток. Ак-

тивность америция в растворе после выщелачивания определяли методом α -спектрометрии (α -спектрометр Мультирад-АС с полупроводниковым кремниевым детектором площадью 1000 мм²).

Поверхность образцов перед выщелачиванием оценивали по геометрическим размерам, а также по низкотемпературной (77,35 К) адсорбции криптона (метод БЭТ) с помощью прибора Quadrasorb SI/Kr.

Глава 3. Получение керамики на основе ферритов и алюминатов РЗЭ. Первый этап работы был посвящён разработке способа получения тонкодисперсных оксидных порошков в системах $\text{Ree}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ree}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$. На основании анализа литературных данных и проведённых экспериментов в качестве способа получения тонкодисперсных оксидных порошков было выбрано мокрое сжигание смеси нитратов металлов с глицином с последующим выжиганием углерода при 750°C и дезагрегацией порошков в планетарной мельнице. При стехиометрическом соотношении компонентов реакция может быть описана следующим уравнением:



Измерение удельной поверхности порошков позволило выявить зависимость среднего размера частиц от мольного соотношения глицина к нитратам ($\text{Gly}:\text{NO}_3^-$) в исходной смеси (рис. 1). В ферритной системе увеличение $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$ от 0,5 до 1,2 приводит к уменьшению среднего размера частиц более чем на порядок – до 30 нм. Схожим образом соотношение $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$ влияет и на средний размер частиц порошка алюмината лантана, который уменьшается со 110 до 25-30 нм при увеличении $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$ от 0,5 до 0,9. Дальнейшее увеличение $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$ в обоих случаях (до 2,0 и 1,4 соответственно) не приводит к заметному изменению размеров частиц порошка.

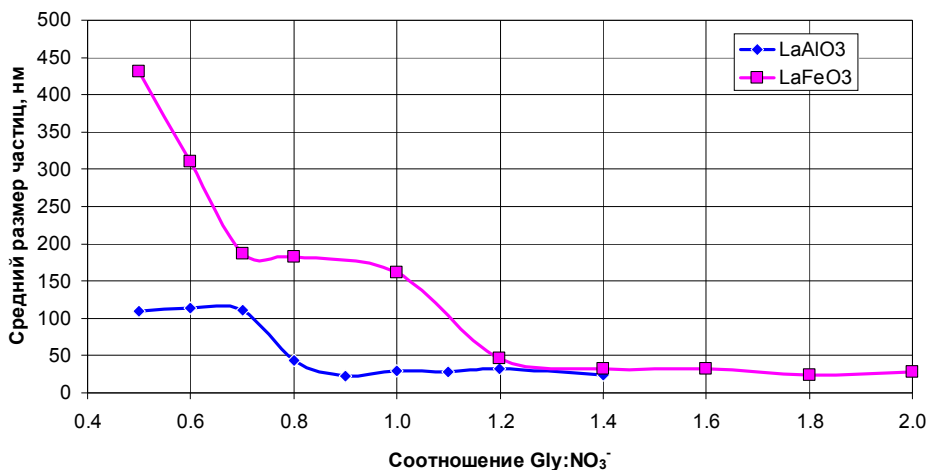
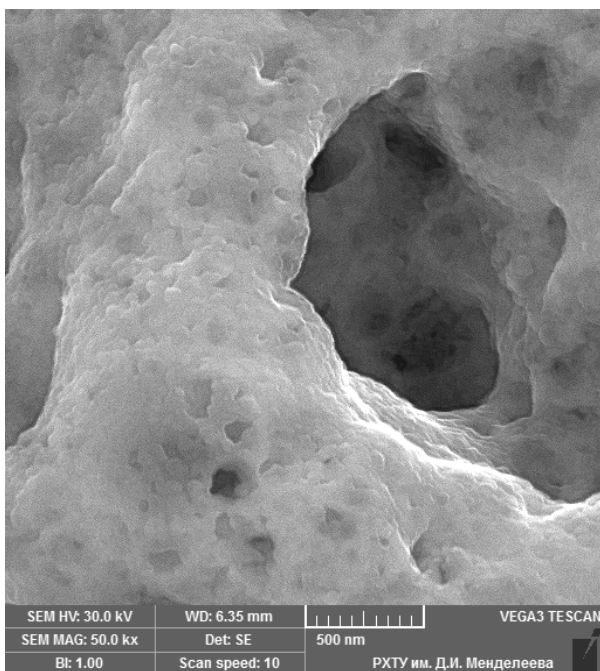
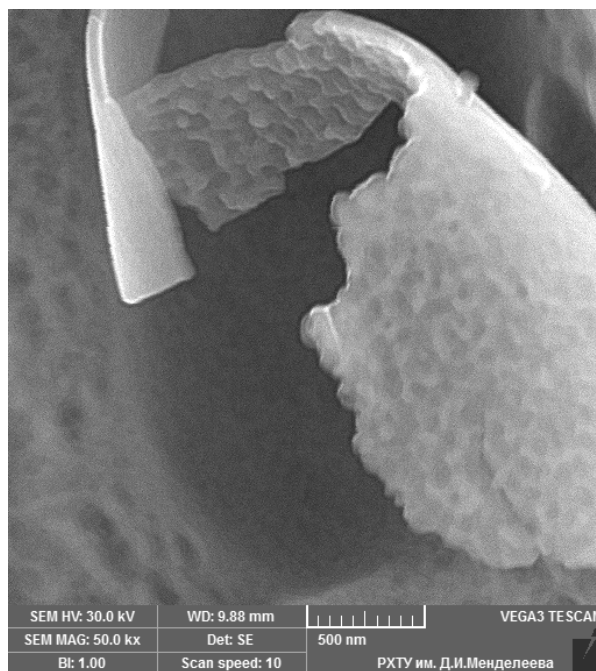


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от соотношения $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$

Исследование полученных порошков на сканирующем электронном микроскопе показало, что их морфология заметно зависит от относительного количества глицина. Порошки алюмината лантана, полученные при соотношении $\text{Gly}:\text{NO}_3 < 0,9$, представлены крупными пористыми частицами, напоминающими застывшую пену со стенками толщиной около 1 мкм. При увеличении содержания глицина структура порошка становится более тонкой (рис. 2).

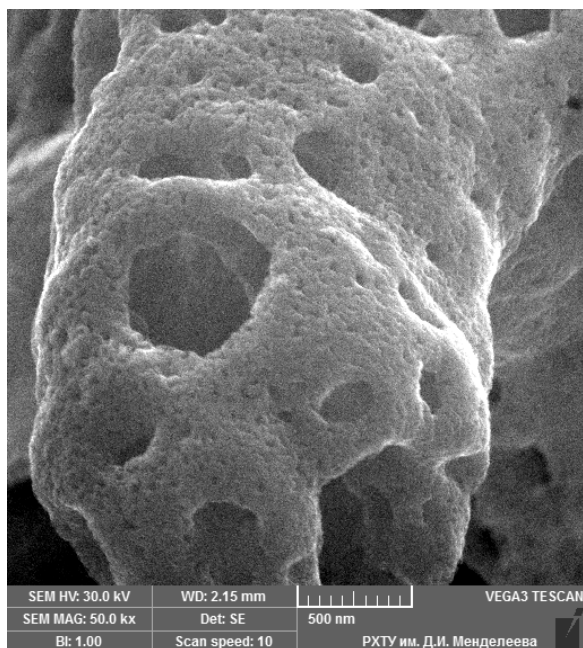


$\text{Gly}:\text{NO}_3=0,5, 50000\times$

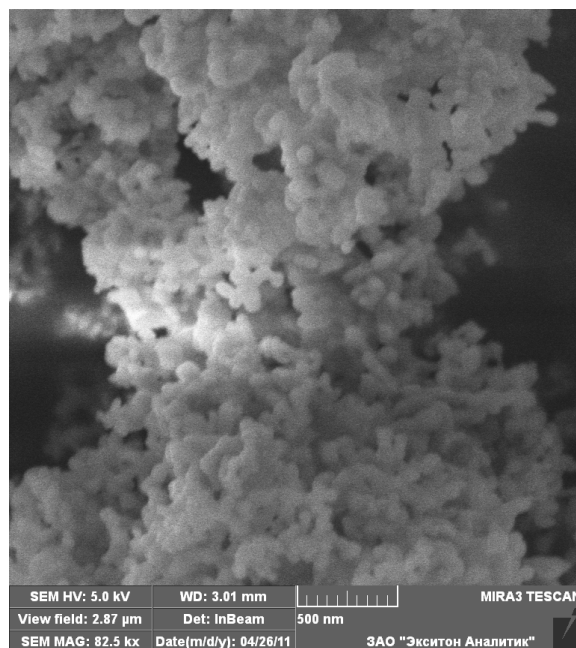


$\text{Gly}:\text{NO}_3=1,2, 50000\times$

Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц LaAlO_3 от соотношения $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$



$\text{Gly}:\text{NO}_3=0,6, 50000\times$



$\text{Gly}:\text{NO}_3=1,2, 82500\times$

Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц LaFeO_3 от соотношения $\text{Gly}:\text{NO}_3^-$

Похожая закономерность (хотя и менее выраженная) наблюдается и в случае ферритных порошков – с увеличением относительного количества глицина в смеси структура частиц становится более тонкой и рыхлой (рис. 3).

Дезагрегацию порошков проводили в планетарной мельнице в водной среде шариками из ZrO_2 диаметром 3 мм. Соотношение «порошок:рабочие тела:вода» = 7:300:10. Дезагрегация протекает за 1,5-2 часа обработки, после которых 70-80% материала представлено частицами субмикронных размеров.

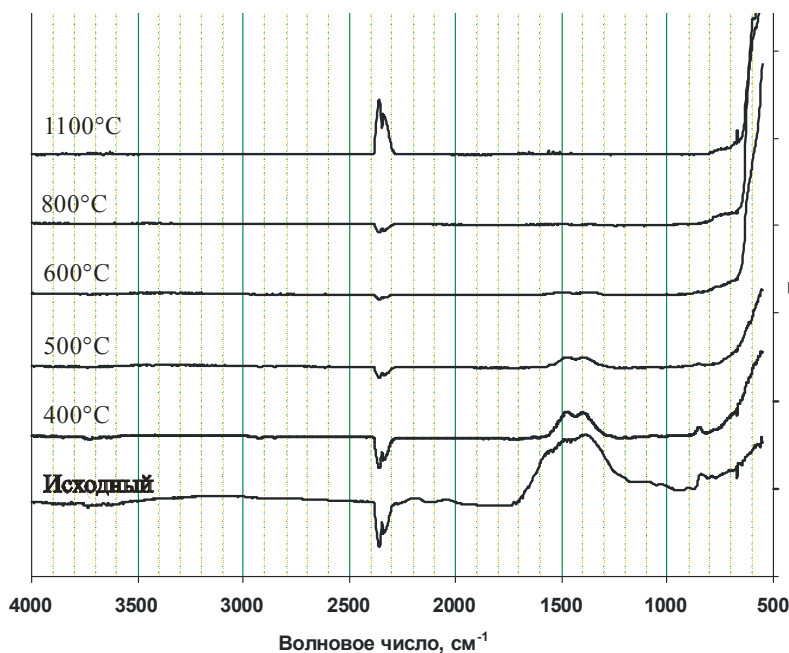


Рис. 4. ИК-спектры поглощения порошка $LaFeO_3$, выдержанного при разных температурах

Поведение порошков при нагревании изучали методами ИК-Фурье спектроскопии и дифференциального термогравиметрического анализа. На рис. 4 приведены ИК-спектры порошка $LaFeO_3$ (соотношение $Gly:NO_3=1,2$), после его выдержки при разных температурах в течение часа. Полосы поглощения в диапазоне $2300-2400\text{ см}^{-1}$ соответствуют углекислому газу воздуха (наблюдаемое в

ряде случаев отрицательное поглощение является результатом вычитания фона). Поглощение в диапазоне $1400-1600\text{ см}^{-1}$ совпадает с полосами поглощения карбонат- и нитрат-ионов. Поглощение в данном диапазоне волновых чисел не фиксируется для порошков, прокаленных при температурах 600 °C и выше, что свидетельствует о разложении этих соединений с получением оксидов лантана и железа.

Результаты дифференциального термогравиметрического анализа порошков $LaAlO_3$ ($Gly:NO_3^-=0,9$) и $LaFeO_3$ ($Gly:NO_3^-=1,4$) приведены на рис 5. Основные потери массы порошка $LaFeO_3$, наблюдающиеся в диапазоне температур $400-620\text{ °C}$, могут быть связаны с удалением непрореагировавшего глицина и продуктов его разложения, а также выгорания углерода. Предшествующее этому увеличению массы ($300-400\text{ °C}$) может объясняться окислением частично восстановленного железа до трёхвалентного состояния.

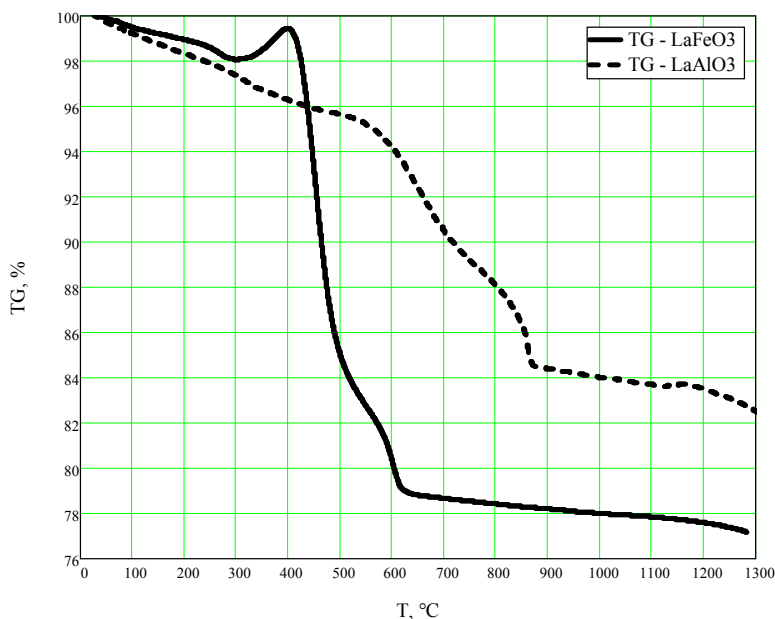
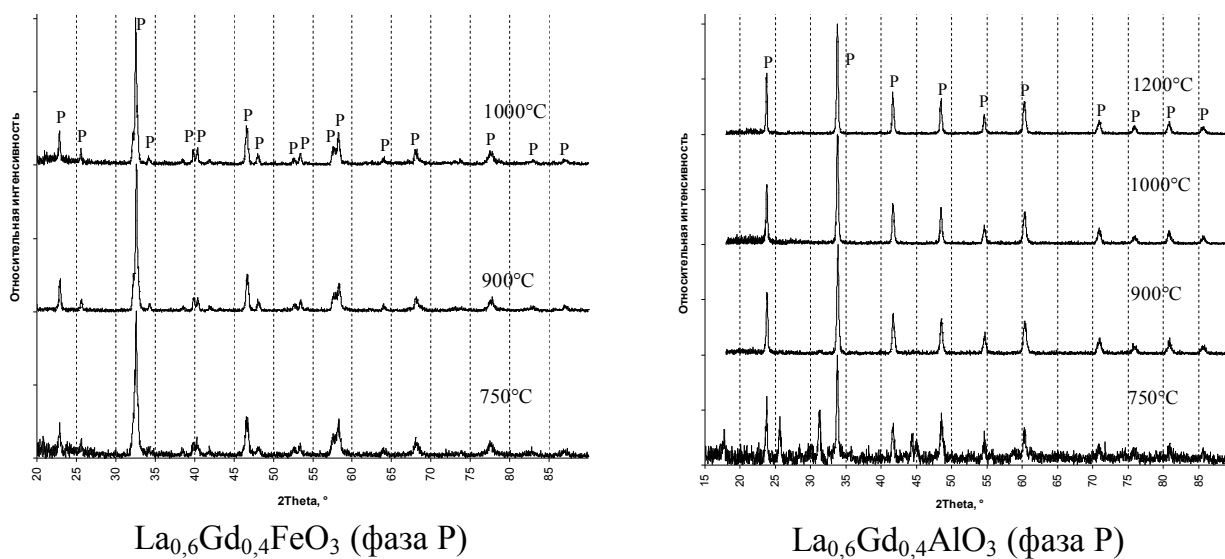


Рис. 5. Результаты TG-анализа порошков LaAlO_3 (Gly:NO₃=0,9) и LaFeO_3 (Gly:NO₃=1,2)

Несколько иной характер имеет поведение при нагревании порошка LaAlO_3 : до 570 °C имеет место монотонное уменьшение массы образца, далее скорость потери массы заметно возрастает. Нагрев от 850 до 875 °C приводит к резкому уменьшению массы, после чего скорость её изменения заметно снижается. Такой характер TG-кривой может объясняться наличием в

порошке непрореагировавшего нитрата лантана, обладающего, как и все нитраты цериевой подгруппы лантаноидов, довольно высокой термической устойчивостью.

Изучение твердофазного синтеза в полученных порошках проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что фаза феррита образуется уже в процессе синтеза порошка (до 750°C), фаза алюмината – в диапазоне температур 750-900 °C (рис. 6). В порошках, полученных при этой и более высоких температурах, рефлексы индивидуальных оксидов (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 и Gd_2O_3) не фиксируются. При дальнейшем повышении температуры кристаллическая решётка совершенствуется, что находит своё отражение в уменьшении ширины пиков.



$\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{FeO}_3$ (фаза P)

$\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{AlO}_3$ (фаза P)

Рис. 6. Дифрактограммы порошков после термообработки

Для выяснения фазового состава порошков ферритов и алюминатов РЗЭ в зависимости от радиуса трёхвалентного катиона в позиции "А" был проведён ряд экспериментов по синтезу алюминатов и ферритов, в которых лантан частично или полностью был замещён гадолинием. Это позволило охватить диапазон средних ионных радиусов крупных катионов, занимающих структурные позиции "А" в перовскитовой решётке, от 1,04 до 0,94 Å. Образцы для РФА получали выдерживанием в течение одного часа при 1200 °С синтезированных порошков алюмината и феррита лантана-гадолиния. Ферриты лантана и гадолиния имеют орторомбическую перовскитоподобную кристаллическую решётку. Замещение лантана гадолинием в LaFeO_3 приводит к сдвигу рефлексов в область больших углов (рис. 5), что говорит об уменьшении параметров кристаллической решётки, связанном с уменьшением радиуса катиона в позиции "А" при переходе от La к Gd. Все рефлексы на дифрактограммах соответствуют фазе перовскита $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{FeO}_3$. При постепенном замещении лантана на гадолиний на дифрактограммах проявляются дополнительные рефлексы, соответствующие GdFeO_3 .

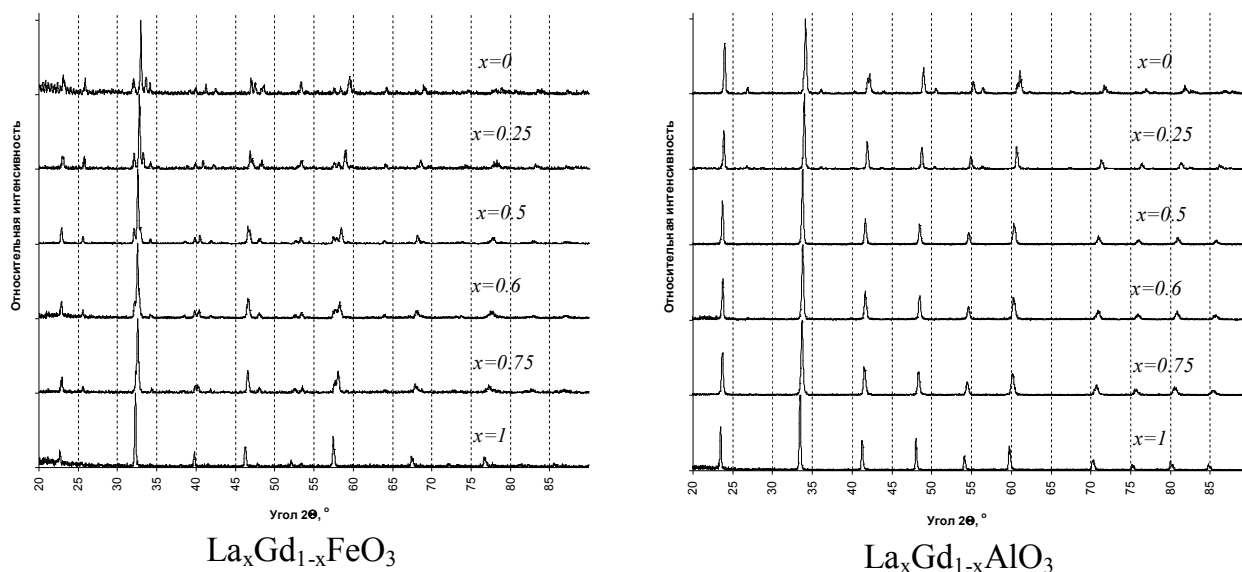


Рис. 7. Дифрактограммы порошков с разной степенью замещения La на Gd

Алюминат лантана, в отличие от феррита, имеет более симметричную ромбоэдрическую (гексагональную) элементарную ячейку. Алюминат гадолиния, как и его феррит, кристаллизуется в орторомбической системе. Замещение лантана гадолинием в LaAlO_3 также приводит к сдвигу рефлексов в область больших углов (рис. 7). Кроме того, при замещении более 50% лантана на гадолиний имеет место понижение симметрии решётки (ромбоэдрическая решётка LaAlO_3 переходит в орторомбическую

решётку $GdAlO_3$), о чём свидетельствует появление на дифрактограмме состава $La_{0,25}Gd_{0,75}AlO_3$ дополнительных рефлексов.

Для получения керамики с низкой пористостью были проведены эксперименты по выбору оптимальных режимов прессования и обжига. На этом этапе было исследовано влияние таких параметров как температура предварительной термообработки порошка, давление прессования, состав и количество временной связки (парафин, полиэтиленгликоль или поливиниловый спирт – ПВС), вводимой в порошок, его влажность и температура обжига заготовок. На основании проведённых экспериментов был выбран оптимальный режим прессования: 2-3% ПВС в качестве временного связующего, влажность 10-12%, давление прессования 350-400 МПа.

Влияние температуры предварительной термообработки на поведение спрессованных образцов при нагревании изучали методом дилатометрии. При этом фиксировали такие параметры как величину максимальной усадки (ΔL_{max}), температуру, при которой скорость усадки была максимальной ($T_{max dL/dT}$) и температуру начала усадки (табл. 1).

Таблица 1.

Линейная усадка образцов ферритной и алюминатной керамики

Т °С термообработки	$La_{0,6}Gd_{0,4}AlO_3$			$La_{0,6}Gd_{0,4}FeO_3$		
	$\Delta L_{max}, \%$	$T_{max dL/dT}$	$T_{нач. усад.}$	$\Delta L_{max}, \%$	$T_{max dL/dT}$	$T_{нач. усад.}$
750	13,72	1510 °С	1220 °С	12,95	1180 °С	1045 °С
900	18,18	1450 °С	1220 °С	12,67	1160 °С	1025 °С
1000	21,06	1460 °С	1180 °С	16,57	1190 °С	1000 °С
1100	15,97	1480 °С	1220 °С	15,35	1200 °С	1044 °С

Температура, соответствующая наибольшей скорости усадки образца ферритной керамики, минимальна (1160 °С) для образца, изготовленного из термообработанного при 900 °С порошка. Т.е. максимальная скорость уплотнения данного образца достигается при меньшей температуре. Максимальная скорость усадки образцов алюминатной керамики, спрессованных из порошков после термообработки при 900 °С, также достигается при меньшей температуре (1450 °С) по сравнению с остальными образцами. Поэтому температура предварительной термообработки порошка 900 °С была выбрана для дальнейших экспериментов в качестве оптимальной.

Было также изучено влияние температуры обжига алюминатной и ферритной керамики на её свойства – открытую пористость и плотность (рис. 8).

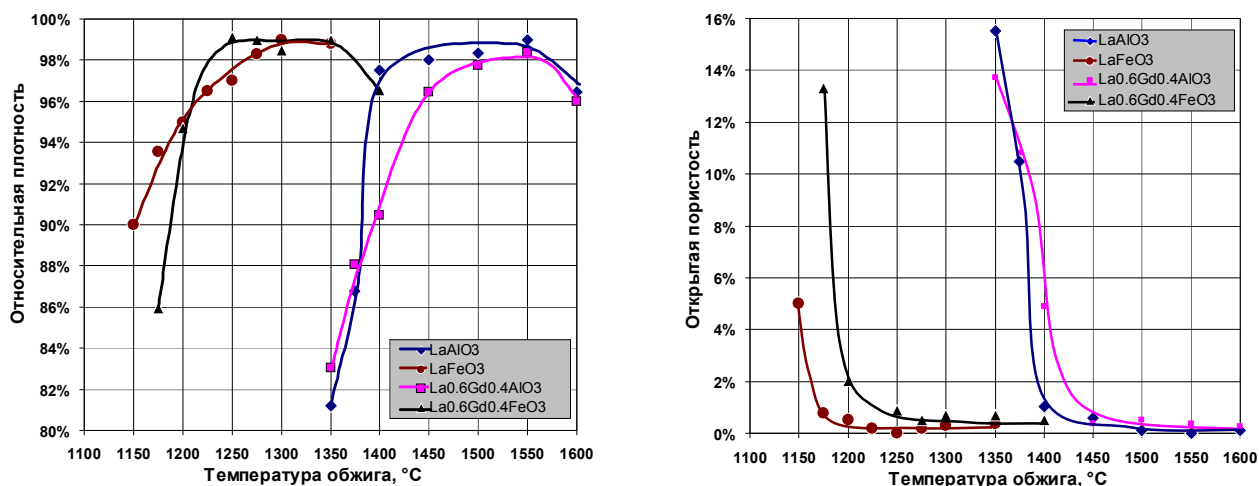


Рис. 8. Влияние температуры обжига на свойства алюминатной и ферритной керамики

Интервал спекшегося состояния керамики LaAlO_3 и LaFeO_3 начинается на 50°C ниже, чем для тех же керамик с гадолинием. Так, керамика состава LaAlO_3 достигает низкой (1%) открытой пористости и плотности 98% от теоретической при 1400°C , тогда как открытая пористость керамики состава $\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{AlO}_3$, полученной в тех же условиях составляет 4,9% при плотности 90% от теоретической. Керамика на основе феррита лантана спекается до плотного состояния при 1175°C , керамика же состава $\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{FeO}_3$, полученная в этих условиях, обладает высокой (13%) открытой пористостью и плотностью 86% от теоретической. Некоторое снижение плотности ферритной керамики при температуре обжига $>1350^\circ\text{C}$ и алюминатной керамики при температуре обжига $>1550^\circ\text{C}$ может объясняться расширением закрытых пор вследствие пережога.

Глава 4. Получение смешанной ферритно-алюминатной керамики. Была получена также смешанная керамика с частичным алюминия на железо ($\text{LaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$, где $x=0\dots 1$). Было изучено влияние температуры обжига смешанной керамики на её свойства (режим прессования и температура предварительной термообработки порошков были оптимизированы ранее). В качестве параметров сравнения использовали радиальную усадку (ΔD), водопоглощение (W), открытую пористость (Π_o) и плотность (ρ).

Полученные данные свидетельствуют о сдвиге температурного интервала спекшегося состояния в область более низких температур при замещении алюминия в керамике LaAlO_3 на трёхвалентное железо (рис. 9). Замещение уже 20% алюминия железом (состав $\text{LaFe}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$) приводит к снижению температуры обжига на $100\text{-}150^\circ\text{C}$ (до 1300°C). При дальнейшем увеличении содержания железа до 60 мольн. % (со-

став $\text{LaFe}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$) температура обжига может быть снижена ещё на 25-50 °С. Замещение ещё 20% алюминия железом (состав $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$) приводит к снижению температуры обжига ещё на 50-75 °С – до 1200 °С, что лишь на 25-50 °С выше, чем для LaFeO_3 .

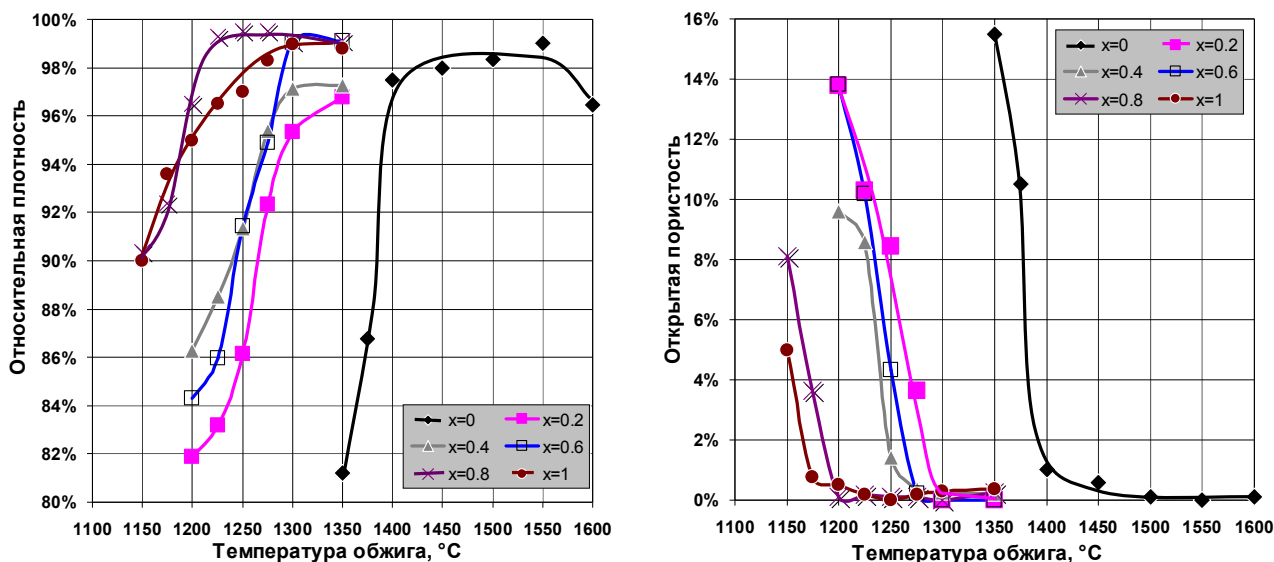
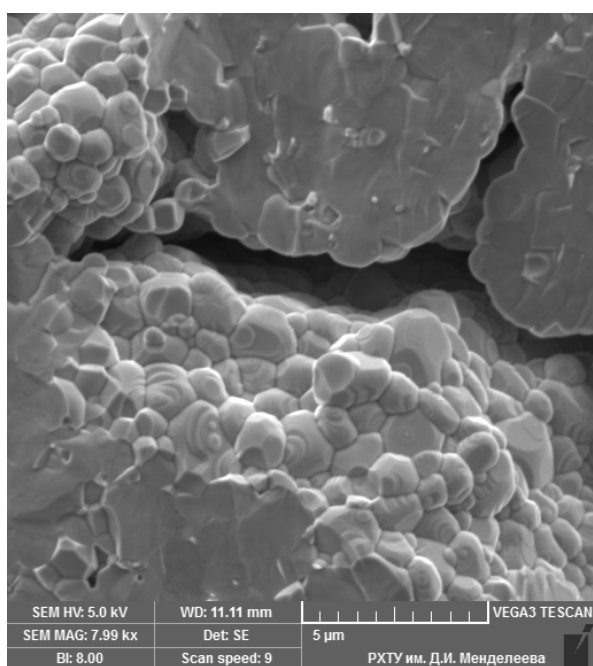
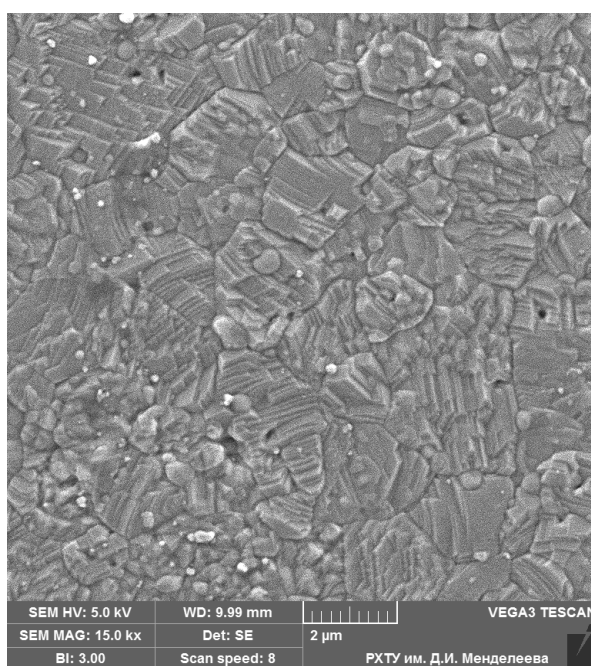


Рис. 9. Влияние температуры обжига на свойства смешанной керамики

Керамика, полученная при оптимальной температуре обжига, характеризуется плотностью до 99% от теоретического значения и близкой к нулю открытой пористостью. Это хорошо заметно на фотографиях поверхности и скола керамики, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 10).



Скол, 8000x



Поверхность, 15000x

Рис. 10. СЭМ изображения поверхности керамики состава $\text{LaFe}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$ (1350 °С)

Глава 5. Влияние открытой пористости керамики на скорость выщелачивания радионуклидов.

К настоящему времени разработано несколько десятков тестов на выщелачивание, различающихся требованиями к подготовке образцов. При этом недостаточно освещено влияние вида образца и способа измерения его поверхности. В настоящей работе было изучено влияние этих факторов, а также пористости образца на результаты теста. Предварительно были подобраны условия получения керамики на основе LaFeO_3 (с добавкой 1% SrTiO_3) в широком диапазоне пористости. Монолитные образцы такой керамики, допированные ^{90}Sr , подвергались выщелачиванию в проточном режиме в течение 20 суток. По окончании эксперимента монолиты измельчали до порошка с частицами 100-250 мкм, после чего повторяли выщелачивания в тех же условиях. Поверхность монолитов измеряли как кажущуюся – по геометрическим размерам, так и полную – по низкотемпературной адсорбции криптона (метод БЭТ), поверхность порошков измеряли адсорбционным методом.

Таблица 3.

Скорость выщелачивания ^{90}Sr из образцов керамики с различной пористостью

Открытая пористость керамики	Монолиты				Порошок	
	$S_{\text{геом}}, \text{см}^2$	$W, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{см}^2/\text{г}$	$W, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{см}^2/\text{г}$	$W, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$
28%	10,0	$(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	2700	$(4,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-8}$	4050	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$
15%	11,4	$(8,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$	2040	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$	2770	$(6,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-8}$
9%	11,2	$(6,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	1200	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$	1820	$(8,6 \pm 2,0) \cdot 10^{-8}$
2,4%	13,9	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	210	$(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$	1010	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
0,1%	13,1	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	-	-	560	$(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$

Средние скорости выщелачивания из монолитных образцов и порошка, рассчитанные по полной поверхности, совпадают по порядку величины. Однако в последнем случае их значения оказались несколько выше, что может объясняться недостаточно глубоким проникновением воды в открытые поры монолитов, а также ограничениями диффузионного характера при транспорте выщелоченных элементов из внутренних частей монолита к их внешней поверхности.

Оценка поверхности на основании геометрических размеров образцов в случае пористого материала приводит к получению сильно завышенных значений скорости выщелачивания. В этой связи можно говорить о двух скоростях выщелачивания, одна из которых характеризует сам матричный материал (например, конкретную кристаллическую фазу), вторая – отверждённую форму, полученную в определённых условиях. Вторая величина, в отличие от первой, зависит от условий получения матрицы

(давление прессования, гранулометрический состав порошка и пр.) и, как следствие, её физико-механических свойств (например, объём и средний диаметр открытых пор). Оценкой гидролитической устойчивости именно отверждённой формы является скорость выщелачивания, рассчитанная с использованием геометрических размеров образцов. Для получения оценки устойчивости к выщелачиванию самого матричного материала необходимо использовать при расчётах полную поверхность, измеренную, например, адсорбционным методом.

Глава 6. Выщелачивание ^{241}Am из керамики на основе ферритов и алюминатов РЗЭ, а также их твёрдых растворов. Для экспериментов по выщелачиванию использовали порошки, полученные дроблением монолитных таблеток, допированных ^{241}Am . Перед экспериментом измеряли удельную поверхность порошков по низкотемпературной адсорбции криптона. Выщелачивание проводили как описано выше при двух скоростях потока воды через контейнер с образцом (сначала – $0,27 \pm 0,008$, затем – $0,17 \pm 0,006$).

Таблица 4.

Скорости выщелачивания ^{241}Am из образцов керамики

Состав	$\bar{W} \pm \Delta W$, г/(см ² ·сут)	
	$v=0,27$ мл/мин	$v=0,17$ мл/мин
$\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{AlO}_3$	$(2,9 \pm 0,48) \cdot 10^{-8}$	$(1,3 \pm 0,51) \cdot 10^{-8}$
LaAlO_3	$(6,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$	$(3,0 \pm 0,54) \cdot 10^{-9}$
$\text{LaFe}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$	$(2,6 \pm 0,44) \cdot 10^{-8}$	$(1,6 \pm 0,23) \cdot 10^{-8}$
$\text{LaFe}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_3$	$(2,7 \pm 0,40) \cdot 10^{-8}$	$(1,4 \pm 0,30) \cdot 10^{-8}$
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$	$(1,7 \pm 0,30) \cdot 10^{-8}$	$(8,1 \pm 0,83) \cdot 10^{-9}$
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	$(7,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$	$(5,1 \pm 0,75) \cdot 10^{-9}$
LaFeO_3	$(5,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$	$(2,5 \pm 0,29) \cdot 10^{-9}$
$\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{FeO}_3$	$(1,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-8}$	$(9,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-9}$

Результаты однофакторного дисперсионного анализа позволяют говорить о существенном влиянии рассматриваемого фактора (объёмная скорость потока воды через контейнер с образцом) на скорость выщелачивания, что может указывать на протекание выщелачивания в режиме, когда выщелачивающий раствор близок к насыщению матричными элементами. Это позволяет предположить, что скорость выщелачивания в данном случае контролируется преимущественно кинетикой растворения матрицы, тогда как ограничения диффузионного характера играют второстепенную роль.

Были также выявлены существенные отличия в скоростях выщелачивания америция из керамики разных составов. Хорошо заметно, что зависимости скорости выщелачивания от состава керамики идентичны для обеих скоростей потока воды через контейнеры с образцами. Также можно констатировать, что введение гадолиния в алюминат и феррит лантана приводит к заметному росту скоростей выщелачивания америция. Аналогичным образом действует и частичная замена алюминия в алюминате лантана на железо.

Учитывая более низкую температуру получения низкопористой керамики на основе феррита лантана, можно считать данный состав оптимальным по совокупности таких показателей, как физико-химические свойства, устойчивость к выщелачиванию и условия получения.

Во всех случаях скорости выщелачивания америция оказались ниже, чем 10^{-7} (г/см²·сут) (предельная величина, установленная ГОСТ Р 50926-96 для высокоактивных отходов). Следует отметить, что методика измерения этой величины по ГОСТ Р 52126-2003 подразумевает выщелачивание в статических условиях с периодической (на 1-е, 3-и, 7-е и т.д. сутки) смены выщелачивающей среды в контейнере с образцом. Учитывая, что скорость выщелачивания в статических условиях, как правило, ниже, чем в динамических, а также то, что в проведённых нами экспериментах процесс выщелачивания контролировался, преимущественно, кинетическими факторами, можно с уверенностью утверждать, что скорость выщелачивания актиноидов, измеренная в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003, будет заметно ниже полученных нами значений.

Выводы

1. Обоснован и разработан способ синтеза оксидных порошков составов $\text{ReeFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0\dots 1$), основанный на «мокром сжигании» нитратов металлов с глицином. Получаемые порошки представлены непрочными агрегатами, сложенными из частиц с размером менее 1 мкм. Подобран режим дезагрегации порошков, позволяющий получить частицы субмикронных размеров.
2. Показано, что твёрдофазный синтез ферритов РЗЭ в полученных порошках завершается при температуре до 750 °С, алюминатов – в диапазоне температур 750-

900 °С. Установлено, что при замещении более 50% La на Gd в $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{AlO}_3$ гексагональная решётка LaAlO_3 переходит в орторомбическую решётку GdAlO_3 .

3. Показано, что из синтезированных порошков может быть методом ХПС получена керамика на основе алюминатов и ферритов РЗЭ, а также их твёрдых растворов, характеризующаяся плотностью более 97% от теоретической и близкой к нулю открытой пористостью. Установлено, что замещение алюминия в алюминате лантана на железо позволяет снизить температуру обжига керамики на 100-200 °С.
4. На примере выщелачивания ^{90}Sr из ферритной керамики с разной открытой пористостью (от 0,1 до 28%) показано, что в случае пористой матрицы использование в расчётах геометрической поверхности монолитных образцов приводит к сильному завышению скорости выщелачивания, что указывает на протекание выщелачивания преимущественно в открытых порах материала. При использовании в расчётах поверхности, измеренной адсорбционным методом, различия в значительной степени нивелируются.
5. На примере допированных ^{241}Am и ^{90}Sr образцов изучена устойчивость синтезированных керамик к выщелачиванию. Показано, что скорость выщелачивания водой при 90 °С зависит от скорости потока воды через образец (в диапазоне 0,17-0,27 мл/мин), т.е. выщелачивающий раствор близок к насыщению матричными элементами.
6. Скорость выщелачивания ^{90}Sr и ^{241}Am из непористых измельчённых образцов керамики дистиллированной водой при 90 °С (рассчитанная по полной поверхности) в динамическом режиме (поток воды 0,27 мл/мин) составляет $4,9 \cdot 10^{-8}$ и $(0,6-3) \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут) соответственно, что значительно ниже установленного ГОСТом значения. Показано, что скорость выщелачивания америция из алюмината и феррита лантана ниже, чем из керамики смешанных составов (с частичным замещением алюминия на железо или лантана на гадолиний).

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. А.О. Меркушкин, З. Е Мо У. Керамика на основе ферритов РЗЭ // Стекло и керамика, 2011. № 10. С. 25-27.
2. А.О. Меркушкин, Зо Е Мо У, Кхант Лин, Вин Зо У. Влияние давления прессования на пористость и удельную поверхность керамики на основе феррита лантана / Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов, Т. XXV, № 6. С. 78-82. Москва, 2011.
3. А.О. Меркушкин, Зо Е Мо У, А.А. Попович, Кхант Лин, Вин Зо У. Разработка и испытание стенда для изучения выщелачивания радионуклидов из матричных материалов / Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов, Т. XXV, №6. С. 82-87. Москва, 2011.
4. А.О. Меркушкин, Зо Е Мо У, Кхант Лин, Вин Зо У. Синтез тонкодисперсных порошков алюминатов и ферритов РЗЭ методом «мокрого сжигания» / Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов, Т. XXV, № 6. с. 87-92. Москва, 2011.