

УДК 536.46

К. Б. ПОДБОЛОТОВ¹, Т. В. БАРИНОВА²**СИНТЕЗ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**¹ *Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, e-mail: k.podbolotov@yahoo.com,*² *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), Черногловка, Россия, e-mail: tbarinova@ism.ac.ru*

Приведены исследования по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу минералоподобных матриц на основе фаз пирохлора ($Y_2Ti_2O_7$) и цирконолита ($CaZrTi_2O_7$) для иммобилизации актинидсодержащих отходов (ВАО). Показаны результаты термодинамического анализа в системе $Ti-ZrO_2-CaO-Y_2O_3-Me_nO_m$ ($Me = Mo, Fe, Ni, Cr, Mn, Cu$). Выявлены зависимости образования и соотношения кристаллических фаз в СВС-продуктах от состава шихты и концентрации ВАО. Показана возможность получения матриц на основе структуры титанатного пирохлора состава $Y_2Ti_2O_7$, обогащенного цирконием.

Ключевые слова: Иммобилизация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, пирохлор, цирконолит, актинидсодержащие отходы.

К. В. ПОДБОЛОТОВ¹, Т. В. БАРИНОВА²**SYNTHESIS OF CERAMICS WITH PYROCHLORE STRUCTURE FOR IMMOBILIZATION OF ACTINIDE-CONTAINING WASTE**¹ *Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: k.podbolotov@yahoo.com,*² *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Russia, e-mail: tbarinova@ism.ac.ru*

The article presents a study on self-propagating high-temperature synthesis of mineral matrix based on the pyrochlore phase ($Y_2Ti_2O_7$) and zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) for immobilization of actinide waste (HLW). The results of thermodynamic analysis of system $Ti-ZrO_2-CaO-Y_2O_3-Me_nO_m$ ($Me = Mo, Fe, Ni, Cr, Mn, Cu$) are presented. The formation and mass ratio of crystalline phases in the SHS products have been found to depend both on the charge composition and on the concentration of HLW. The possibility of producing a matrix based on the structure of pyrochlore titanate $Y_2Ti_2O_7$ enriched with zirconium has been demonstrated.

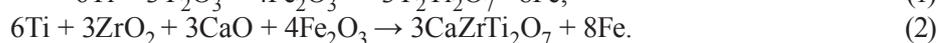
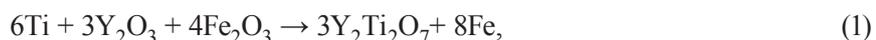
Keywords: immobilization, self-propagating high-temperature synthesis, pyrochlore, zirconolite, actinide-containing wastes.

Введение. Переработка отработавшего ядерного топлива приводит к накоплению большого количества высокоактивных отходов (ВАО), безопасное и долговременное хранение которых представляет сложную научно-техническую проблему. Пока единственные консервирующие материалы, нашедшие практическое применение, – боросиликатные и алюмофосфатные стекла, которые недостаточно химически стойки и имеют склонность к девитрификации при повышенных температурах [1]. Перспективными с этой точки зрения являются кристаллические матрицы, в которых радионуклиды входят в синтетические высокоустойчивые минералы в виде изоморфных примесей. В ряде работ для иммобилизации актинидсодержащих отходов предлагаются минералоподобные матрицы со структурой типа пирохлора состава $Y_2Ti_2O_7$ [2–9], которые могут включать в свою структуру значительные количества редкоземельных элементов и актинидов, а также продуктов деления и коррозии. Было показано, что матрицы на основе $Y_2Ti_2O_7$, в том числе и синтезированные методом СВС, обладают высокой степенью закрепления актинидов, но

не обладают достаточной радиационной стойкостью [4, 5, 8]. Радиационная и химическая стойкость матричного материала значительно увеличивается в случае введения в состав пироклора $Y_2Ti_2O_7$ циркония [4, 5, 9]. Для введения циркония в решетку пироклора можно использовать шихту, приготовленную на основе суммарных шихтовых составов для получения минералов пироклора $Y_2Ti_2O_7$ и цирконолита $CaZrTi_2O_7$ [10], который также рассматривается как перспективный минерал для инкорпорирования долгоживущих ВАО [11–15].

Использование в качестве окислителя Fe_2O_3 для синтеза минералоподобных матриц на основе пироклора ранее практически не проводилось. Для синтеза в работах [2–7] применялся MoO_3 , однако его исключительное использование не оправдано ввиду высокой летучести и низкой температуры кипения, что способствует нарушению стехиометрии, сильному газовыделению в процессе СВС [10], в результате которого возможен захват и унос компонентов ВАО. Кроме того, при облучении нейтронами молибдена, могут образовываться изотопы с длительным временем жизни ^{93}Mo ($T_{1/2} = 4$ тыс. лет) – наведенная радиоактивность. При облучении железа нейтронами основной вклад в наведенную радиоактивность вносит изотоп ^{55}Fe с периодом полураспада 2,7 лет, он образуется из легкого изотопа ^{54}Fe [16–17]. Применение в качестве окислителя Fe_2O_3 , который при восстановлении образует металлическое железо, может существенно снизить вероятную наведенную радиоактивность. Использование в качестве окислителя Fe_2O_3 привлекательно из-за его широкого распространения и более низкой цены, чем MoO_3 .

Экспериментальная часть. Для получения керамических матриц в качестве исходных компонентов использовали промышленно выпускаемые реактивы: титан (Ti) марки ПТОМ; оксид иттрия (Y_2O_3) х.ч.; оксид циркония (ZrO_2) х.ч.; оксид кальция (CaO) х.ч.; оксид железа (III) (Fe_2O_3) х.ч. Основной состав шихты для получения матриц включал компоненты, обеспечивающие реализацию окислительно-восстановительного процесса с большим экзотермическим эффектом. Составы для синтеза матриц рассчитывали, исходя из предположения полного протекания синтеза, согласно уравнениям:



Для синтеза матриц соотношение уравнений (1) и (2) выбиралось равным 2:1; 1:1 и 1:2 (далее составы № 1, 2 и 3 соответственно). Непременными компонентами шихты была механическая смесь оксидов металлов, имитирующая состав реальных отходов ВАО. Состав модельной смеси ВАО (%): $SeO_2 - 25,0$; $La_2O_3 - 50,7$; $ZrO_2 - 19,6$; $MnO_2 - 3,8$; $Fe_2O_3 - 0,9$. Общее содержание ВАО в шихте составляло 10 и 20 мас. %.

Шихтовую смесь готовили сухим способом путем смешения расчетных количеств необходимых компонентов, отвешенных на электронных весах. Инициировали процесс горения с верхнего торца заготовки путем локального нагрева через поджигающий слой порошка Ti. Далее процесс горения распространялся по образцу самопроизвольно в виде волны горения. После прохождения волны горения образцы охлаждались в естественных условиях.

Термодинамическое моделирование процессов СВС проведено с использованием программы АСТРА-4 (МГТУ им. Н. Э. Баумана). Для определения адиабатической температуры горения и равновесного состава основных продуктов синтеза при расчетах не учитывалось введение имитаторов ВАО.

Для анализа влияния различных окислителей на процесс синтеза и возможный состав керамической фазы продуктов проведен термодинамический анализ реакций синтеза для состава № 2 (рис. 1). Из данных расчета следует, что температура выше 2000 К обеспечивается при использовании оксидов железа, молибдена, меди, никеля и марганца, что говорит о возможности их использования для проведения СВС. Состав основных продуктов представлен в этом случае фазами пироклора и цирконолита. Однако при высоких температурах оксиды и восстановленные металлы при использовании MoO_3 , CuO , MnO_2 подвержены повышенному уносу ввиду испарения, а оксид никеля сравнительно дорогостоящий. В соответствии с этим перспективным представляется использование оксида железа (III) в качестве окислителя.

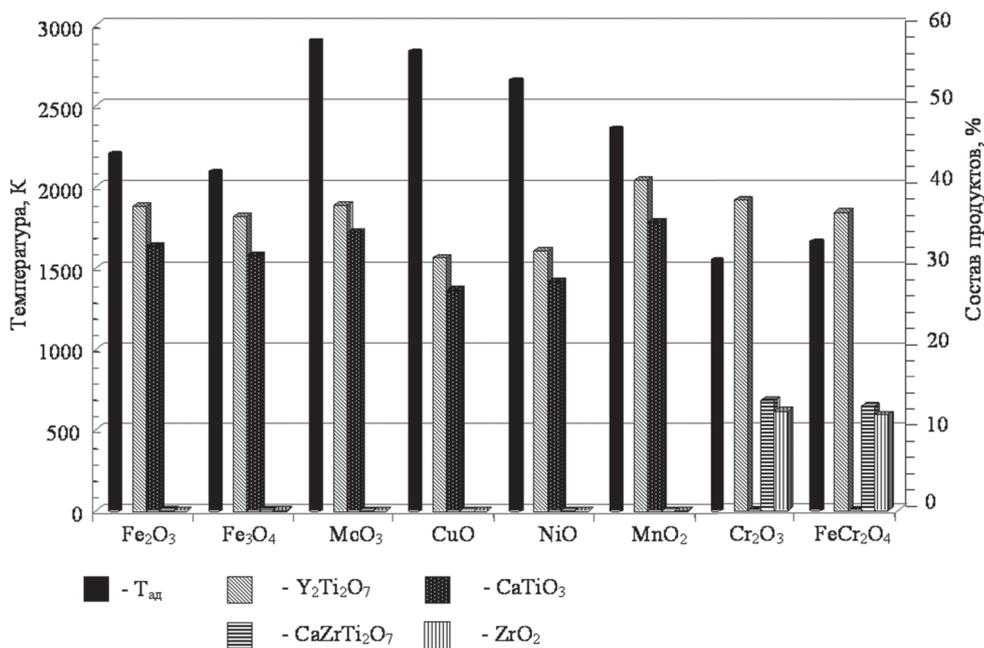


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов для синтеза продуктов на основе фаз пирохлора и цирконолита в соотношении 1:1 при использовании различных оксидов

На рис. 2 представлены данные расчетов для исследуемых составов при различном соотношении возможного образования фаз пирохлора и цирконолита.

Как видно, максимальная температура достигается для состава № 1 и составляет 2280 К. При повышении содержания оксида циркония и кальция в смеси температура горения снижается до 2110 К для состава № 3. При данных температурах основные продукты взаимодействия состоят из расплава цирконолита ($T_{пл} = 2073$ К), железа ($T_{пл} = 1805$ К) и твердой фазы – пирохлора ($T_{пл} \geq 2273$ К). Наличие большого количества жидкой фазы способствует спеканию продуктов и благоприятствует получению плотных материалов при СВС-прессовании. Реальная температура горения ниже на 200–300 К, а скорость горения составляет около 4–5 мм/с.

По данным РФА (рис. 3, а) продукты синтеза представлены в зависимости от исходного состава фазами пирохлора, цирконолита, перовскита, ильменита и железа в различном соотношении.

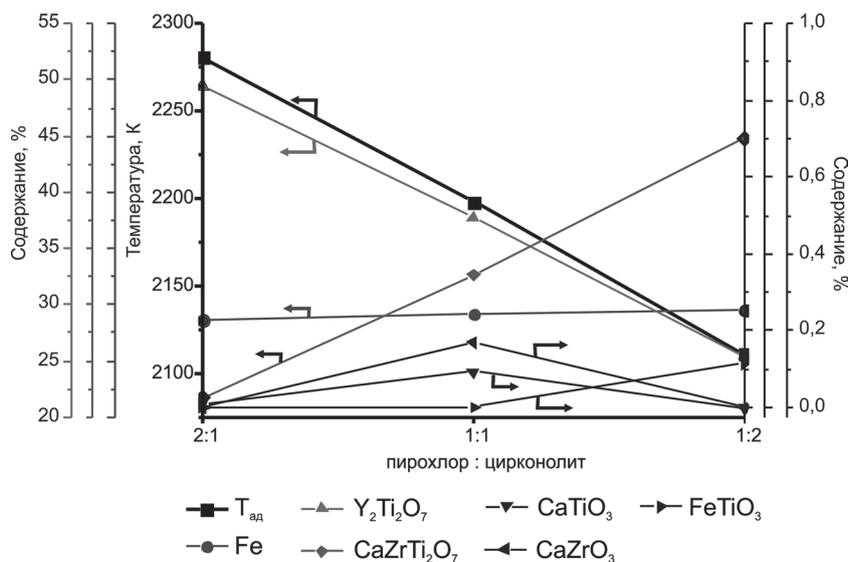


Рис. 2. Данные термодинамического расчета для синтеза продуктов с различным соотношением фаз пирохлор–цирконолит при использовании Fe_2O_3

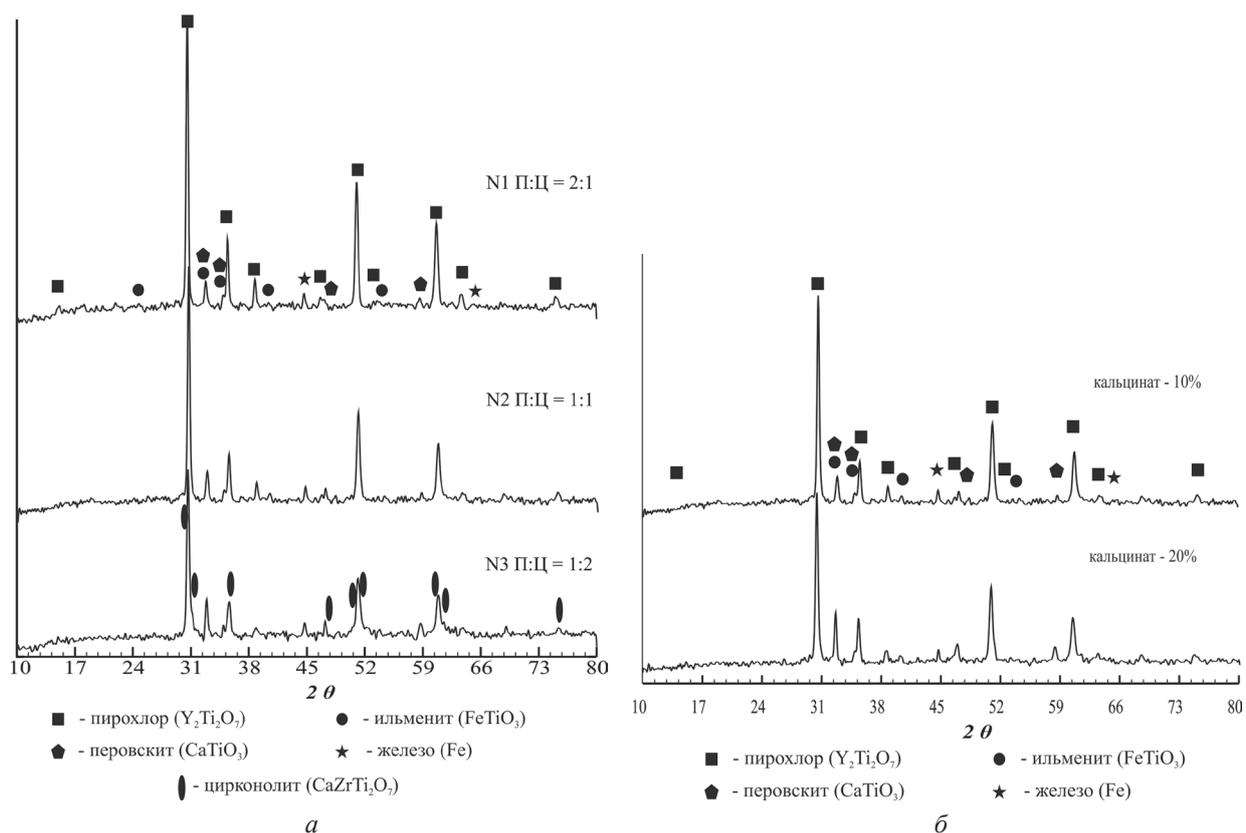


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов для различных шихтовых составов (а) при содержании 10 % ВАО и полученных из состава № 2 (б) при 10 и 20 % ВАО

Максимальное количество пирохлора фиксируется в образце, полученном из состава № 1, что объясняется максимальным содержанием оксида иттрия, при минимальном – оксидов кальция и циркония, что создает благоприятные условия для синтеза фазы пирохлора. Однако с целью повышения радиационной стойкости необходимо включение в решетку пирохлора циркония, что не достигается при использовании состава №1, при этом увеличение содержания циркония в исходном составе приводит к формированию фазы цирконолита, образование которой в больших количествах также нежелательно ввиду меньшей прочности и стойкости. Во всех составах наблюдается формирование фазы ильменита, которая образуется, видимо, из-за избытка оксида железа в исходной шихте. Присутствие в материале фаз перовскита связано с вытеснением кальция лантаном и церием из цирконийсодержащей структуры и связыванием его диоксидом титана. При этом благодаря высокой изоморфной емкости в структуру перовскита включается основное количество оксидов РЗЭ модельной смеси. Это подтверждается данными структурного и элементного анализа приведенного на рис. 4, а.

Микроструктурный и элементный анализы показали, что все РЗЭ из модельной смеси ВАО включаются в структуру керамики. Синтезированный продукт представлен керамической матрицей, в которой распределены включения восстановленного железа в виде неизометрических округлых образований различных размеров. Структура керамической фазы представляет собой в основном округлые зерна пирохлора, окруженные фазой, близкой по составу к перовскиту, однако последний также образует и кубические кристаллы при свободной кристаллизации из расплава в условиях медленного охлаждения, например, в центре образца. Также в небольшом количестве присутствует фаза по составу близкая к ильмениту. Кристаллические образования не имеют четко выраженной формы, что связано с быстрым охлаждением расплава. По данным элементного анализа установлено, что концентрация лантаноидов происходит преимущественно в структурах перовскита и пирохлора. При этом концентрация циркония происходит в структурах пирохлора, что является одной из основных задач работы, а соотношение атомов Zr : Ti в структуре пирохлора с наибольшей концентрацией лантаноидов может достигать 1 : 2,6 (замещение атомов титана на цирконий до 27,8 ат.%).

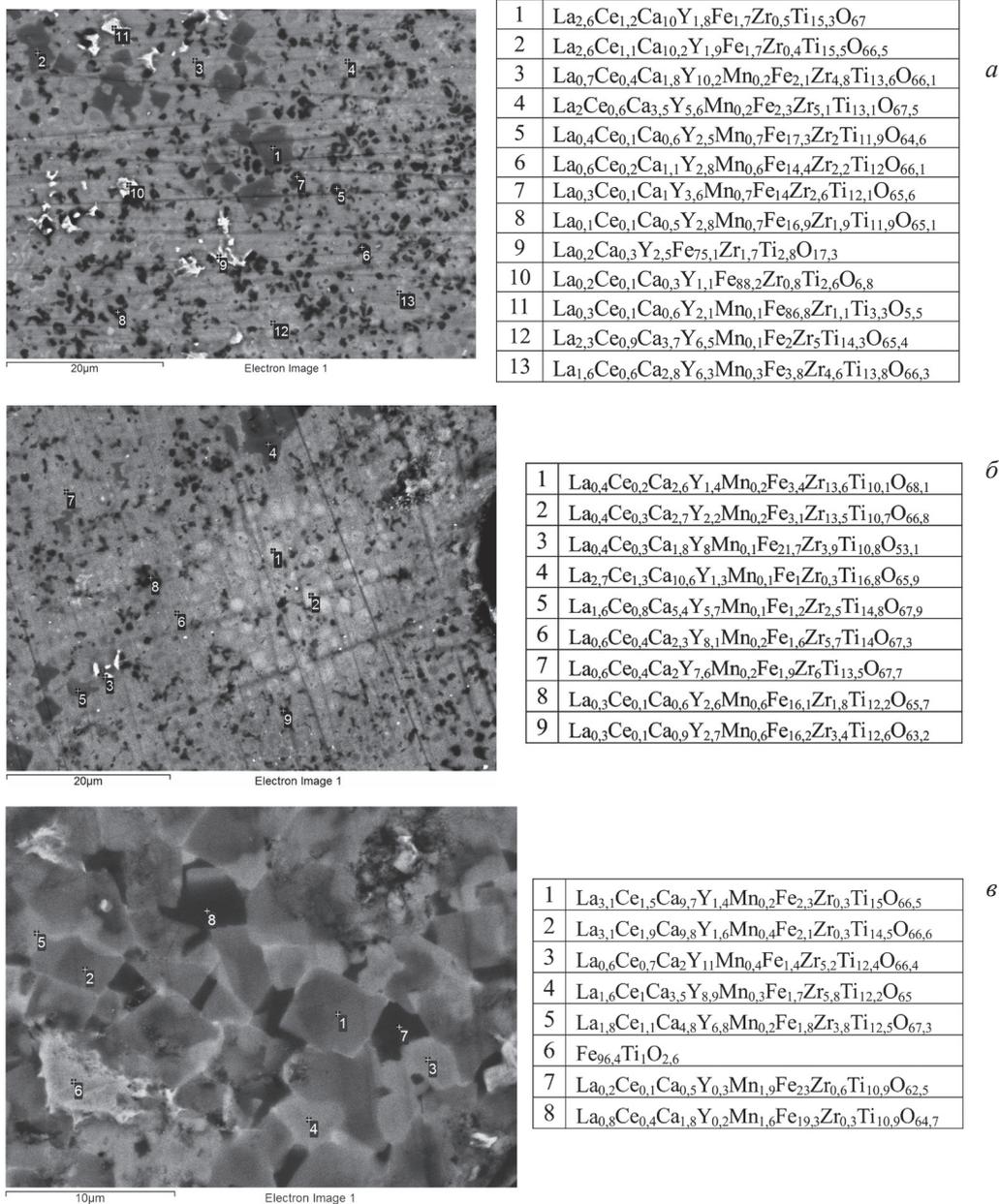


Рис. 4. Микроструктура и состав (ат. %) продуктов, полученных из составов № 2 (а) и № 3 (б) при содержании ВАО 10 %, и состава № 2 при содержании ВАО 20 % (в)

Исследование фазового состава образцов, полученных из состава № 2, с различным содержанием ВАО. Результаты, представленные на рис. 3, б, показывают, что увеличение содержания ВАО в исходной шихте до 20 % оказывает влияние на количественное соотношение кристаллических фаз и параметры кристаллической решетки. Так происходит усиление рефлексов, отвечающих фазам перовскита при незначительном снижении интенсивности рефлексов пироклора. Это говорит о повышении образования фазы перовскита за счет вытеснения кальция и связывания его в перовскит с одновременным захватом лантаноидов. При этом также отмечается изменение параметров кристаллической решетки пироклора и перовскита за счет внедрения лантаноидов в кристаллическую структуру, что выражается в смещении дифракционных максимумов. Образование самостоятельных фаз лантаноидов при увеличении количества ВАО не обнаруживается, что свидетельствует о полном связывании их в кристаллическую матрицу керамики.

Микроструктурные исследования, проведенные для состава, содержащего 20 % модельной смеси, с одновременным элементным анализом приведены на рис. 4, в. Микроструктура материала

аналогична образцам, полученным при содержании ВАО 10 %. При этом максимальное замещение атомов титана на цирконий возможно в количестве до 33 ат.%, при включении лантаноидов – 2,1 ат.%. Наибольшее содержание лантаноидов отмечается в кристаллической структуре перовскита, что связано с его высокой изоморфной емкостью.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования окислителя Fe_2O_3 для получения минералоподобных матриц на основе структуры пирохлора, обогащенного цирконием.

Выводы. Проведен термодинамический анализ в системе $\text{Ti-ZrO}_2\text{-CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-Me}_n\text{O}_m$ ($\text{Me} = \text{Mo, Fe, Ni, Cr, Mn, Cu}$), определены адиабатические температуры горения и показана возможность синтеза фаз пирохлора и цирконолита при использовании различных окислителей. Однако при высоких температурах оксиды MoO_3 , CuO , MnO_2 и восстановленные из них металлы подвержены повышенному уносу из-за испарения. В соответствии с этим перспективным представляется использование Fe_2O_3 в качестве окислителя, что предотвращает возможные потери элементов ВАО в газовую фазу ввиду низкой летучести Fe_2O_3 и более низкой температуры горения. Выявлена зависимость образования и соотношения кристаллических фаз в синтезированной матрице от состава шихты и содержания ВАО. Установлено, что компоненты ВАО не образуют самостоятельных кристаллических фаз и входят в виде изоморфных примесей в кристаллические решетки пирохлора, цирконолита и перовскита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты № 13-03-90912 и 15-33-50736.

Список использованной литературы

1. Полуэктов, П. П. Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами / П. П. Полуэктов, Л. П. Суханов, Ю. И. Матюнин // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. 49, № 4. – С. 29–41.
2. Изучение кристаллических матриц актиноидов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Э. М. Глаговский [и др.] // Радиохимия. – 2001. – Т. 43, № 6. – С. 557–562.
3. Исследование матриц для иммобилизации фракционированных ВАО, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. В. Юдинцев [и др.] // Физ. хим. обраб. матер. – 2007. – № 2. – С. 86–94.
4. Юдинцев, С. В. Сложные оксиды структурных типов пирохлора, граната и муратаита – матрицы для иммобилизации актинидных отходов ядерной энергетики: автореф. ... дис. д-ра геол.-минер. наук / С. В. Юдинцев. – М.: ИГЕМ, 2009. – 46 с.
5. Synthetic Minerals with the Pyrochlore and Garnet Structures for Immobilization of Actinide-Containing Wastes / N. P. Laverov [et al.] // Geokhimiya. – 2010. – Vol. 48, N 1. – P. 3–16.
6. Перевалов, С. А. Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы / С. А. Перевалов // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С. 107–114.
7. Immobilisation of actinides in pyrochlore-type matrices produced by self-propagating high-temperature synthesis / S. E. Vinokurov [et al.] // C. R. Chimie. – 2007. – N 10. – P. 1128–1130.
8. Изучение титанатной керамики на основе пирохлора как формы для иммобилизации избыточного плутония.
1. Радиационная устойчивость / Ю. Ф. Волков [и др.] // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 322–328.
9. Radiation stability of gadolinium zirconate: a waste form for plutonium disposition / S. X. Wang [et al.] // J. Mater. Res. – 1999. – Vol. 14, N 12. – P. 4470–4473.
10. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) керамики на основе пирохлора для иммобилизации долгоживущих высокоактивных отходов / Т. В. Баринаева [и др.] // Радиохимия. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 539–543.
11. Фазовое строение и радиационная устойчивость матриц для изоляции РЗЭ-актинидных отходов / Н. П. Лаверов [и др.] // Докл. РАН. – 2012. – Т. 443, № 6. – С. 726–731.
12. Отходы переработки ядерных материалов и вещества-матрицы для их иммобилизации (аналитический обзор) / А. В. Балувев [и др.] // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 4. – С. 295–307.
13. Zirconolite ceramics for actinide wastes / E. R. Vance [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1995. – Vol. 353. – P. 767–774.
14. Керметные матрицы для изоляции отходов с долгоживущими радионуклидами, изготовленные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Н. П. Лаверов [и др.] // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 5. – С. 472–475.
16. Радиохимическая переработка V-Cr-Ti-сплава после снятия с эксплуатации термоядерного реактора ДЕМО / С. А. Бартенев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2003. – № 1. – С. 3–7.
17. Искусственная радиоактивность, создаваемая нейтронной бомбардировкой / Э. Амальди [и др.] // Успехи физ. – 1935. – Т. XV, Вып. 7. – С. 838–870.

Поступила в редакцию 08.12.2015