

СПЕКАНИЕ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ – ИНЕРТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

*С.В. Габелков¹, Р.В. Тарасов², Н.С. Полтавцев², Е.П. Березняк², А.В. Пилипенко²,
А.Г. Миронова², В.В. Макаренко²*

¹*Институт проблем безопасности АЭС, Чернобыль, Украина;*

²*ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина*

Исследовано спекание на воздухе и в вакууме образцов магний-алюминиевой шпинели в интервале температур 700...1700 °С. Материал предлагается использовать в качестве инертной матрицы для изоляции радиоактивных отходов. Были использованы наноразмерные порошки, полученные методом совместного обратного осаждения из смеси растворов азотнокислых солей магния и алюминия. Спекание проходит интенсивно в интервале температур 1000...1500 °С, менее активно – при 1500...1700 °С. Энергия активации спекания составляет $(37,9 \pm 0,6)$ и $(9,4 \pm 0,6)$ кДж/моль соответственно. Термообработкой при температуре 1700 °С в течение 1 ч получена магний-алюминиевая шпинель с относительной плотностью 94,7%. Методами рентгеновского фазового анализа и инфракрасной спектроскопии установлено, что полученный материал не имеет других фаз, кроме магний-алюминиевой шпинели. Структура представлена зернами 4...8 мкм, малыми округлыми (0,8...1,2 мкм) и большими неправильной формы (2,0...3,5 мкм) порами. Энергия активации роста зерен равна $(83,1 \pm 1,5)$ кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ

Оксидная керамика из магний-алюминиевой шпинели ($MgAl_2O_4$) находит широкое применение в различных отраслях экономики для создания термостойких, каталитически активных, оптически прозрачных, электротехнических, химически-, коррозионно- и радиационно-стойких изделий. Эти свойства обеспечили ее успешное применение в качестве иллюминаторов космических аппаратов, окон химических реакторов, сенсоров, мембран, конструктивных материалов электрохимических топливных ячеек, катализаторов и основ для них, огнеупорных тиглей, лодочек, электроизоляторов и т. д. [1-3]. Для повышения надежности ядерных реакторов и решения экологических задач атомной энергетики ведутся исследования по применению магний-алюминиевой шпинели для создания ядерного топлива с инертной матрицей [4], мишеней для трансмутации актиноидов [5] и матриц для изоляции радиоактивных отходов [6].

Целью работы было исследование спекания магний-алюминиевой шпинели для получения высокоплотного материала, предназначенного для изоляции высокоактивных отходов атомной энергетики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов по исследованию спекания использовали наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели, полученный методом совместного обратного осаждения гидроксидов магния и алюминия из азотнокислых растворов гидроксидом аммония [7, 8]. Образцы готовили в форме таблеток диаметром 15 мм и высотой 5 мм методом двухстороннего осевого холодного прессования в металлической пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении прессования 256 МПа. Термообработку образцов проводили в течение 1 ч (через 200 °С) при температурах 700...1100 °С на воздухе в печи СУОЛ-0,25.1/12-М1 и при 1300...1700 °С в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ. Кажущуюся

плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в воде.

Фазовый состав термообработанных образцов исследовали методами рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-1,5 ($Cu K_\alpha$) и инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре UR-20. Средний размер зерен определяли по уширению наиболее интенсивной рентгеновской линии (311) на ее полувысоте. Микроструктуру материала исследовали на растровом электронном микроскопе РЭММА-202 на сколах спеченных образцов, на поверхность которых наносился тонкий слой хрома для обеспечения стока электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходные образцы из порошка магний-алюминиевой шпинели имели кажущуюся плотность $(1,31 \pm 0,03)$ г/см³. Зависимость относительной плотности образцов $MgAl_2O_4$ от температуры термообработки имеет три практически линейных участка (рис. 1). С увеличением температуры термообработки от 700 до 900 °С относительная плотность практически постоянна и составляет 39,3...41,5%; от 1000 до 1500 °С – быстро возрастает до 92,0% и от 1500 до 1700 °С – медленно повышается до 94,7%. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что до 900 °С образцы не спекаются, а плотность начинает возрастать лишь с температуры 1100 °С. Наиболее интенсивно спекание проходит в интервале 1100...1500 °С. При этом его энергия активации составляет $(37,9 \pm 0,6)$ кДж/моль. Рост плотности заметно замедляется в интервале температур 1500...1700 °С. Наибольшее значение плотности достигнуто при 1700 °С. На этом участке зависимости энергия активации спекания снижается до $(9,4 \pm 0,6)$ кДж/моль.

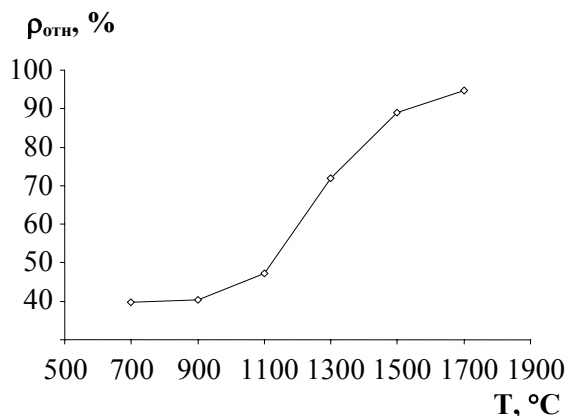


Рис. 1. Зависимость относительной плотности образцов магний-алюминиевой шпинели от температуры спекания

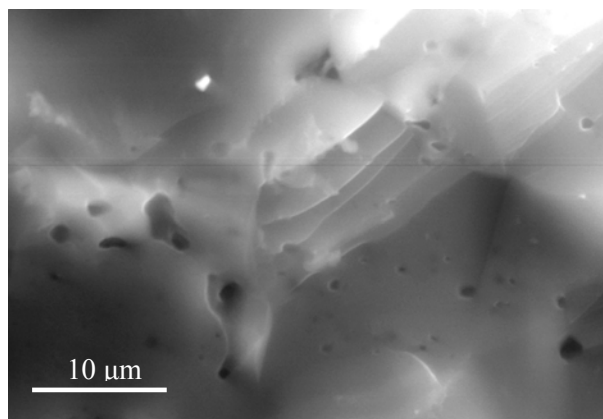


Рис. 2. Микрофотография магний-алюминиевой шпинели (сканирующая электронная микроскопия, скол, спекание 1700 °С, 1 ч)

Исследования микроструктуры наиболее плотного образца, термообработанного при 1700 °С методом электронной микроскопии, показали, что материал состоит из овальных зерен размерами 4...8 мкм (рис. 2). В его структуре имеются поры двух видов: малые округлые, иногда овальные с диаметром 0,8...1,2 мкм, и большие – неправильной формы с размерами 2,0...3,5 мкм.

Исследования фазового состава термообработанных образцов, проведенные методом рентгеновского фазового анализа, показали, что все дифрактограммы содержат рентгеновские линии только магний-алюминиевой шпинели (ASTM №21-1152). В таблице приведены дифракционные данные образца магний-алюминиевой шпинели, термообработанного при 1700 °С в течение 1 ч.

Дифракционные данные магний-алюминиевой шпинели (термообработка при 1700 °С, 1 ч)

2θ, град	I, %	β, град	d, Å	h k l
19,1	14	0,220	4,6550	111
31,5	59	0,225	2,8422	220
37,0	100	0,225	2,4276	311
38,7	5,7	0,300	2,3248	222
45,1	21	0,250	2,0108	400
55,9	18	0,400	1,6435	422
59,7	68	0,320	1,5476	511
65,5	89	0,320	1,4239	440
69,0	3,3	0,350	1,3608	531
74,4	8,9	0,400	1,2741	620
77,7	26	0,320	1,2287	533
83,0	8,9	0,400	1,1625	444
86,0	7,9	0,500	1,1295	711
91,4	15,9	0,500	1,0766	642
94,6	79	0,500	1,0486	731
99,7	11	0,500	1,0078	800

Средние размеры зерен магний-алюминиевой шпинели с повышением температуры термообработки возрастают от 4 (700 °С) до 168 нм (1300 °С). При этом уширение рентгеновской линии (311) на

дифрактограммах этих образцов уменьшается от 2,6° (700 °С) до 0,27° (1300 °С). Дифрактограммы образцов, термообработанных при 1500 и 1700 °С, содержат линии, имеющие ширину на полувысоте, равную инструментальной. С учетом размера зерен образца магний-алюминиевой шпинели, термообработанного при 1700 °С, определенного методом сканирующей электронной микроскопии, построена зависимость логарифма размера зерен от температуры термообработки (рис. 3).

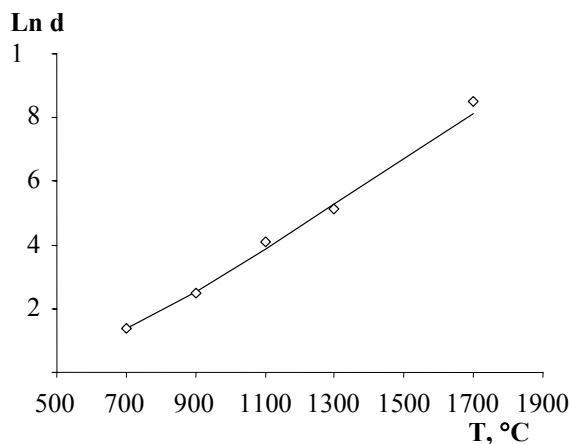


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерен магний-алюминиевой шпинели от температуры спекания

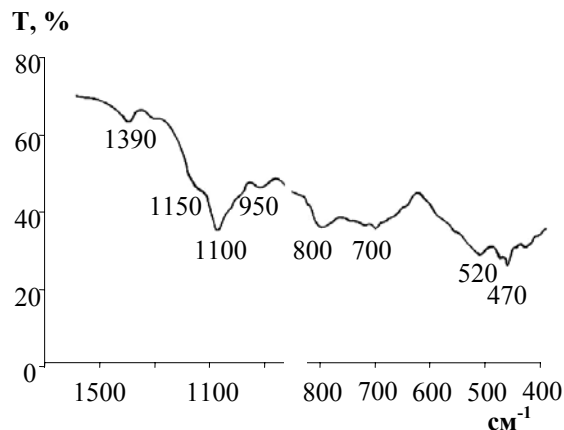


Рис. 4. Инфракрасный спектр магний-алюминиевой шпинели (1700 °С, 1 ч)

Экспериментальные результаты достаточно хорошо описываются линейной зависимостью. Энергия активации роста зерен составляет $(83,1 \pm 1,5)$ кДж/моль.

Инфракрасный спектр образца магний-алюминиевой шпинели, полученного спеканием при 1700°C в течение 1 ч, представлен на рис. 4. Характерные пики в спектре 470, 520, 700, 800, 950, 1150 и 1390 см^{-1} соответствуют магний-алюминиевой шпинели и хорошо согласуются с данными других авторов [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований по спеканию образцов магний-алюминиевой шпинели из наноразмерных порошков показали, что при термообработке (1700°C , 1 ч) получен материал с относительной плотностью 94,7%, с зернами 4...8 мкм, малыми (0,8...1,2 мкм) и большими (2,0...3,5 мкм) порами. Энергия активации спекания составляет $(37,9 \pm 0,6)$ кДж/моль и $(9,4 \pm 0,6)$ кДж/моль в интервалах температур 1100...1500 и 1500...1700 $^\circ\text{C}$ соответственно, а энергия активации роста зерен равна $(83,1 \pm 1,5)$ кДж/моль.

Относительная плотность 95...97% при спекании магний-алюминиевой шпинели достигается в результате термообработки при температурах 1400...1770 $^\circ\text{C}$ [1-3, 6, 10-12]. Наиболее простой способ синтеза порошков термическим разложением смеси азотнокислых солей позволяет получить достаточно плотные образцы магний-алюминиевой шпинели только при 1770°C [11]. Образцы из порошков, полученных методом совместного осаждения, спекаются до тех же значений плотности в интервале температур 1600...1700 $^\circ\text{C}$ [6, 10, 12]. В случае использования в качестве осадителя карбоната аммония и дополнительной промывки осадка этанолом температуру спекания удается понизить до 1550°C [1, 3]. Использование в качестве исходных соединений оксидов магния и алюминия, а также применение для осаждения и промывки этанола позволяют получить порошки шпинели, спекающиеся при 1400°C [2].

Несмотря на простоту получения порошков методом термического разложения смеси солей, спекание из них плотных образцов шпинели является энергоемким. В случае использования оксидов и значительного количества этанола синтез порошков магний-алюминиевой шпинели становится неоправданно дорогостоящим. Наиболее подробно изучаются порошки, полученные традиционно используемым методом совместного осаждения гидроксидов и позволяющие проводить спекание в приемлемом интервале температур 1600...1700 $^\circ\text{C}$. Образцы шпинели из порошков, полученных нами этим же методом, спекаются в том же интервале температур. Хотя использование в качестве осадителя карбоната аммония и дополнительная промыв-

ка осадка этанолом позволяют понизить температуру спекания до 1550°C , применение этих компонентов повышает стоимость конечного продукта.

В работах японских коллег [1, 3] зависимость относительной плотности образцов магний-алюминиевой шпинели от температуры спекания, так же как и наша зависимость, имеет три линейных участка. Аналогично имеется участок наиболее интенсивного спекания при температурах 1000...1500 $^\circ\text{C}$. Третий участок зависимости плотности от температуры находится в более узком интервале 1500...1550 $^\circ\text{C}$. С учетом точности измерений энергии активации спекания практически совпадают с нашими данными и составляют $(38,7 \pm 0,4)$ и $(11,4 \pm 1,0)$ кДж/моль в интервалах температур 1000...1500 и 1500...1550 $^\circ\text{C}$ соответственно.

По данным электронной микроскопии [1, 3] магний-алюминиевая шпинель состоит из овальных зерен размерами 6...8 мкм. В структуре материала поры двух интервалов размером 0,4...0,8 и 1,5...3 мкм. Сравнение параметров структуры магний-алюминиевой шпинели показывает, что средний размер зерна несколько меньше, а размеры пор немного больше в структуре наших образцов, чем в образцах авторов [1, 3].

По данным [1] размеры зерен магний-алюминиевой шпинели возрастают от 16 до 115 нм с увеличением температуры от 900 до 1300°C . Если при температуре 900°C размеры зерен в сравниваемых работах практически совпадают (12 и 16 нм), то при температурах 1100...1300 $^\circ\text{C}$ размеры зерен в наших образцах заметно больше (60 и 168 нм), чем в работе японских коллег (38 и 115 нм) при соответствующих температурах. Это объясняется тем, что энергия активации роста зерен магний-алюминиевой шпинели в образцах работы [1] несколько меньше, чем в наших образцах и составляет (75 ± 2) кДж/моль.

ВЫВОДЫ

Исследовано спекание образцов магний-алюминиевой шпинели, предложенной в качестве инертной матрицы для изоляции радиоактивных отходов, из наноразмерных порошков, полученных методом совместного обратного осаждения из смеси растворов азотнокислых солей магния и алюминия. Методами рентгеновского фазового анализа и инфракрасной спектроскопии подтверждено, что полученный материал не имеет других фаз, кроме магний-алюминиевой шпинели. Показано, что в результате термообработки при температуре 1700°C в течение 1 ч получена магний-алюминиевая шпинель с относительной плотностью 94,7%. Материал состоит из зерен 4...8 мкм и имеет малые округлые (0,8...1,2 мкм) и большие неправильной формы (2,0...3,5 мкм) поры. Энергия активации спекания составляет $(37,9 \pm 0,6)$ и $(9,4 \pm 0,6)$ кДж/моль в интервалах температур 1100...1500 и 1500...1700 $^\circ\text{C}$ соответственно. Энергия активации роста зерен равна $(83,1 \pm 1,5)$ кДж/моль.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ji-Guang Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mory, Y. Yajima. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder // *Ceram. Internat.* 2001, v. 27, p. 481-489.
2. T. Shiono, K. Shiono, K. Miyamoto, G. Pezzotti. Synthesis and Characterization of $MgAl_2O_4$ Spinel Precursor from a Heterogeneous Alkoxide Solution Containing Fine MgO Powder // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000, v. 83, №1, p. 235-237.
3. Ji-Guang Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mory. Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000, v. 83, №11, p. 2866-68.
4. H. Akie, H. Takano. Neutronic double heterogeneity effect in particle dispersed type inert matrix fuels // *J. Nucl. Mat.* 2006, v. 352, p. 256-262.
5. J. Noiro, L. Desgranges, N. Chauvin, V. Georghentum. Post-irradiation examinations of THERMHEAT composite fuels for transmutation // *J. Nucl. Mat.* 2003, v. 320, p. 117-125.
6. H. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss. Materials research on inert matrices: a screening study // *J. Nucl. Mat.* 1999, v. 274, p. 47-53.
7. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев и др. Эволюция фаз при низкотемпературном синтезе магний-алюминиевой шпинели // *Неорганические материалы.* 2007, т. 43, №4, с. 462-470.
8. Е.Г. Ледовская, Габелков, Л.М. Литвиненко и др. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники».* 2006, №1, с. 160-162.
9. А.И. Болдырев. *Инфракрасные спектры минералов.* М.: «Недра», 1976, 198 с.
10. E.A.C. Neeft, K. Bakker, R.P.C. Schram, et al. The EFTTRA-T3 irradiation experiment on inert matrix // *J. Nucl. Mat.* 2003, v. 320, p. 106-116.
11. N. Nitani, T. Yamashita, T. Matsuda, et al. Thermophysical properties of rock-like oxide fuel with spinel-yttria stabilized zirconia system // *J. Nucl. Mat.* 1999, v. 274, p. 15-22.
12. R.J.M. Konings, R. Conrad, G. Dassel, et al. The EFTTRA-T4 experiment on americium transmutation // *J. Nucl. Mat.* 1999, v. 274, p. 15-22.

Статья поступила в редакцию 15.06.2013 г.

СПІКАННЯ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ – ІНЕРТНОЇ МАТРИЦІ ДЛЯ ІЗОЛЯЦІЇ ВИСОКОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, М.С. Полтавцев, О.П. Березняк, О.В. Пилипенко, А.Г. Миронова, В.В. Макаренко

Досліджено спікання на повітрі й у вакуумі зразків магній-алюмінієвої шпинелі в інтервалі температур 700...1700 °С. Матеріал пропонується використовувати як інертну матрицю для ізоляції радіоактивних відходів. Було використано нанорозмірні порошки, які отримані методом спільного зворотного осадження із суміші розчинів азотнокислих солей магнію й алюмінію. Спікання проходить інтенсивно в інтервалі температур 1100...1500 °С, менш активно – при 1500...1700 °С. Енергія активації спікання становить $(37,9 \pm 0,6)$ і $(9,4 \pm 0,6)$ кДж/моль відповідно. Термообробкою при температурі 1700 °С впродовж 1 год отримано магній-алюмінієву шпинель з відносною густиною 94,7%. Методами рентгенівського фазового аналізу й інфрачервоної спектроскопії встановлено, що отриманий матеріал не має інших фаз, крім магній-алюмінієвої шпинелі. Структура представлена зернами 4...8 мкм, малими округлими (0,8...1,2 мкм) і великими неправильної форми (2,0...3,5 мкм) порами. Енергія активації росту зерен дорівнює $(83,1 \pm 1,5)$ кДж/моль.

SINTERING OF MAGNESIUM-ALUMINIUM SPINEL - AN INERT MATRIX FOR ISOLATION OF HIGHLY ACTIVE WASTE

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, E.P. Bereznyak, A.V. Pilipenko, A.G. Mironova, V.V. Makarenko

Sintering of magnesium-aluminium spinel specimens on air and in vacuum in the interval of temperatures 700...1700 °C was investigated. The material is offered to be used as an inert matrix for insulation of radioactive waste. Nanosized powders obtained using a method of conjoint reversed precipitation from a mixture of solutions of magnesium and aluminium nitrate salts. Sintering takes place intensively in the interval temperatures 1100...1500 °C and less active – at 1500...1700 °C. Activation energy of sintering equals (37.9 ± 0.6) and (9.4 ± 0.6) kJ/mol accordingly. Magnesium-aluminium spinel with relative density of 94.7% was obtained by heat treatment at temperature 1700 °C within 1 hour. Using the methods of X-ray phase analysis and infrared spectroscopy it is determined, that the obtained material has no other phases except for magnesium-aluminium spinel. The structure has grains 4...8 μm and small rounded (0.8...1.2 μm) and major irregular (2.0...3.5 μm) pores. Activation energy of grain growth equals (83.1 ± 1.5) kJ/mol.