

С. В. Габелков<sup>1</sup>, Р. В. Тарасов<sup>2</sup>,  
А. Г. Миронова<sup>2</sup><sup>1</sup>Государственный научно-технический центр по ядерной  
и радиационной безопасности<sup>2</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

## Поведение составляющих порового пространства при спекании кубического оксида циркония

Определены энергии активации уменьшения объема порового пространства и его составляющих (поровых каналов и закрытых пор) в интервалах температур интенсивного (900–1200 °С) и менее активного (1200–1400 °С) спекания пористого объекта, полученного прессованием наноразмерного порошка кубического оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и содержащего оксид европия как имитатор оксида америция.

**Ключевые слова:** наноразмерный порошок, кубический оксид циркония, пористый спрессованный объект, поровое пространство, поровые каналы, закрытые поры, спекание, энергия активации.

С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, А. Г. Миронова

### Поведінка складових порового простору в процесі спікання кубічного оксиду цирконію

Визначено енергії активації зменшення об'єму порового простору та його складових (порових каналів і закритих пор) в інтервалах температур інтенсивного (900–1200 °С) і менш активного (1200–1400 °С) спікання пористого об'єкта, отриманого пресуванням нанорозмірного порошку кубічного оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію та який містить оксид європію як імітатор оксиду америцію.

**Ключові слова:** нанорозмірний порошок, кубічний оксид цирконію, пористий спресований об'єкт, поровий простір, порові канали, закриті пори, спікання, енергія активації.

© С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, А. Г. Миронова, 2010

Благодаря своим электротехническим, химическим и механическим свойствам кубический оксид циркония находит применение в качестве материала для нагревателей высокотемпературных печей, топливных ячеек, тиглей, носителей катализаторов и других изделий в электротехнике, энергетике и химической промышленности [1]–[5]. Повышенной радиационной и коррозионной стойкостью оксид циркония привлекает специалистов атомной энергетики. Ученые ведущих стран мира проводят исследования по созданию на основе оксида циркония матричного топлива, материалов мишеней для трансмутации актиноидов и матриц для изоляции радиоактивных отходов [6]–[9].

В течение последних десяти лет матрицы из оксида циркония используются рядом исследовательских организаций Европы при проведении работ по трансмутации в тепловых реакторах плутония и дочерних актиноидов нептуния, америция и кюрия. Повышенная радиационная стойкость кубического оксида циркония обеспечивает высокую надежность проведения трансмутации плутония и актиноидов [6].

Для получения высокоплотного монолитного материала с заданной закрытой пористостью необходимо учитывать особенности всех процессов, происходящих при его получении, в том числе поведение поровых каналов и закрытых пор при спекании. Актиноиды, как большинство искусственно созданных элементов, обладают высокой токсичностью и поэтому требуют повышенной осторожности при обращении с ними. А изотопы америция имеют особенно высокую токсичность [7]. По этой причине исследования иммобилизации плутония и дочерних актиноидов в оксидные матрицы довольно опасны, а меры по защите персонала дорогостоящи. Учитывая вышеизложенное, максимально большую часть научных разработок целесообразно проводить на имитаторах.

Поскольку как в ряду лантаноидов, так и в ряду актиноидов идет заполнение электронами не наружной, а внутренней 5f-оболочки, лантаноиды согласно теории Сиборга [10] являются приемлемыми физико-химическими имитаторами актиноидов. С этой точки зрения в силу подобия европий является имитатором америция. Поэтому при создании матриц для иммобилизации дочерних актиноидов целесообразно исследовать поведение составляющих порового пространства при спекании кубического оксида циркония с оксидом европия как имитатором оксида америция.

Цель работы — исследование поведения составляющих порового пространства (открытых поровых каналов и закрытых пор) при спекании пористого объекта, сформированного из наноразмерного порошка кубического твердого раствора оксида циркония с введенным оксидом европия как имитатором оксида америция для получения высокоплотного матричного материала при иммобилизации высокоактивных отходов.

**Методика эксперимента.** В исследованиях использовали такой же, как и в работах [11], [12], наноразмерный порошок оксида циркония, полученный методом совместного осаждения гидроксидов циркония, иттрия и европия из смеси 1 М водных растворов их нитратов гидроксидом аммония (ГОСТ 3760–79) при обратном порядке смешения реагентов. Нитрат иттрия готовили обработкой азотной кислотой оксида иттрия (ИтО-2 ТУ 48–4–191–72),

нитрат европия — оксида европия (ЕвО-Л ТУ 48–199–81), а нитрат циркония — гидроксида циркония, полученного гидролизом сульфата циркония (ЦСО-Д ТУ 71–085–40–2000). Сушка осадка продолжалась в течение 20–25 ч при температуре 30–40 °С. Синтез кубического твердого раствора проводили при температуре 700 °С в течение 0,5 ч. Нитраты циркония, иттрия и европия брали в соотношении, позволяющем получить кубический твердый раствор оксида циркония с 10 % мас. оксида иттрия и 15 % мас. оксида европия. Пористые порошковые объекты в форме таблеток диаметром 14,5 мм и высотой 5 мм (как и в работе [12]) готовили из порошка методом одноосного прессования на гидравлическом прессе при давлении 256 МПа. Их термообработку проводили в течение 1 ч при постоянной температуре от 700 до 1200 °С на воздухе в печи СУОЛ-0,25.1/12-М1 и при 1300 и 1400 °С — в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ. Поднимали и снижали температуру со скоростью 3–4 °С/мин.

Объемы совокупностей поровых каналов близких диаметров в термообработанных пористых объектах определяли по удалению воды из них при её испарении согласно методике [13].

За истинную плотность кубического твердого раствора оксида циркония приняли рентгеновскую, рассчитанную по параметрам кристаллической решетки, —  $6,12 \pm 0,005$  г/см<sup>3</sup> [12]. Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность термообработанных пористых объектов из оксида циркония для последующего расчета объема закрытых пор.

**Экспериментальные результаты.** При проведении исследований изучались порошок кубического оксида циркония и пористые объекты, спрессованные из него и обработанные при температурах 700–1400 °С. Согласно методике [13] порошок или пористые объекты помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «термообработанный пористый объект из порошка оксида циркония — вода» от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре  $36 \pm 3$  °С (рис. 1).

Как видно из рис. 1, масса системы с течением времени убывает и через определенный промежуток достигает постоянной величины. Зависимость имеет четыре линейных участка — I...IV. Прямые, продолжающие линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины  $m_4$ ,  $m_3$ ,  $m_2$  и  $m_1$ . Здесь  $m_4$  — масса системы на участке IV, равная массе твердой фазы с закрытыми порами;  $m_3$  — масса твердой фазы и воды в малых поровых каналах;  $m_2$  — масса твердой фазы и воды в малых и средних поровых каналах;  $m_1$  — масса твердой фазы и воды в малых, средних и больших поровых каналах. Учитывая, что плотность воды равна 1 г/см<sup>3</sup>, разности масс ( $m_1 - m_2$ ), ( $m_2 - m_3$ ) и ( $m_3 - m_4$ ) численно равны объемам больших, средних и малых поровых каналов соответственно. Объемы поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы для остальных систем определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени. Сумма объемов всех совокупностей поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы представляет собой объем каждого из термообработанных пористых объектов.

В результате прессования пористых объектов из порошка или спекания объемы их поровых каналов, закрытых пор и суммарный объем изменяются. Только масса твердой фазы остается постоянной, её объем без закрытых пор не меняется. Для сравнения суммарных объемов по-

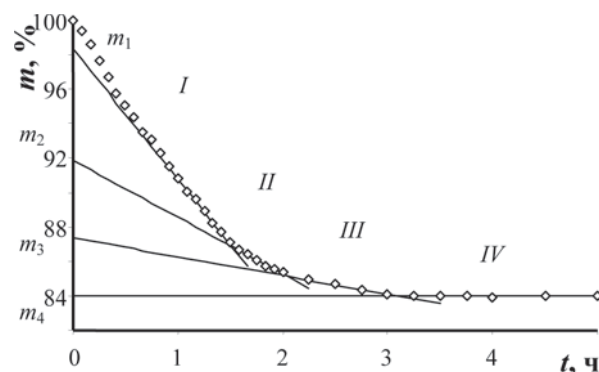


Рис. 1. Зависимость массы системы «пористый объект из порошка оксида циркония, термообработанный при 800 °С, — вода» от времени сушки при температуре  $36 \pm 3$  °С

ристых объектов, обработанных при разных температурах, и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор, эти объемы всех объектов отнормировали к массе 1 см<sup>3</sup> объекта, обработанного при 1400 °С. В результате этого все отнормированные термообработанные пористые объекты имеют равные массы и равные объемы твердой фазы — 0,959 см<sup>3</sup>. При этом суммарный объем пористого объекта, обработанного при 1400 °С, равен 1 см<sup>3</sup>. Все остальные пористые объекты имеют больший суммарный объем. Теперь мы можем сравнить суммарные объемы, объемы поровых каналов и закрытых пор пористых объектов, термообработанных при различных температурах. Зависимости объемов поровых каналов и закрытых пор в пористых объектах из порошка кубического оксида циркония от температуры термообработки представлены на рис. 2.

Порошок кубического твердого раствора оксида циркония с суммарным объемом 4,454 см<sup>3</sup> содержит 0,959 см<sup>3</sup> твердой фазы и 3,495 см<sup>3</sup> порового пространства. Поровое пространство состоит из 0,994 см<sup>3</sup> больших, 1,730 см<sup>3</sup> средних, 0,527 см<sup>3</sup> малых поровых каналов и 0,245 см<sup>3</sup> закрытых пор.

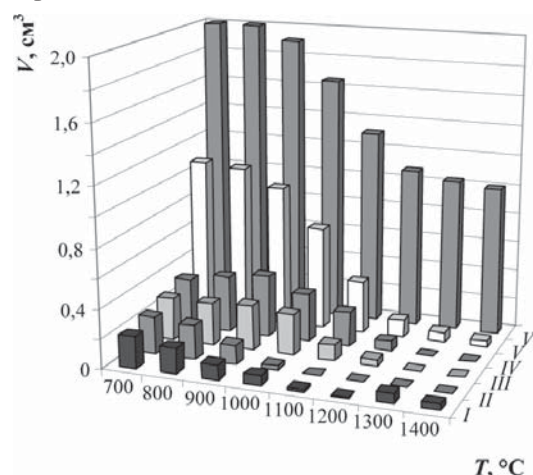


Рис. 2. Зависимости объемов поровых каналов и закрытых пор в пористых объектах из наноразмерного порошка кубического твердого раствора оксида циркония от температуры термообработки (выдержка 1 ч): I — закрытые поры; II — малые, III — средние и IV — большие поровые каналы; V — поровое пространство (все каналы и закрытые поры); VI — суммарный объем (объемы твердой фазы и порового пространства)

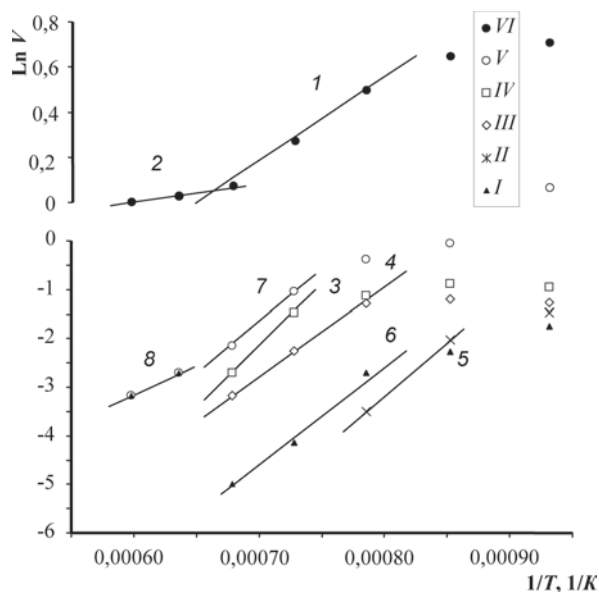


Рис. 3. Зависимости Аррениуса для суммарного объема (1, 2), объема порового пространства (7, 8) и объемов его составляющих — больших (3), средних (4) и малых (5) поровых каналов и закрытых пор (6) в пористых объектах. Обозначения римскими цифрами (I–VI) соответствуют приведенным на рис. 2

Термообработанный при 700 °С пористый объект из кубического твердого раствора оксида циркония (рис. 2, 700 °С) имеет суммарный объем 2,043 см<sup>3</sup>, представленный 0,959 см<sup>3</sup> твердой фазы и 1,084 см<sup>3</sup> порового пространства. Поровое пространство состоит из 0,332 см<sup>3</sup> больших, 0,286 см<sup>3</sup> средних, 0,251 см<sup>3</sup> малых поровых каналов и 0,215 см<sup>3</sup> закрытых пор. С возрастанием температуры термообработки от 700 до 900 °С суммарный объем пористого объекта практически не изменяется. Однако объем закрытых пор уменьшается до 0,103 см<sup>3</sup>, малых поровых каналов — до 0,131 см<sup>3</sup>, объем средних поровых каналов не изменяется, а объем больших поровых каналов увеличивается до 0,418 см<sup>3</sup>. При этом объем всего порового пространства практически не изменяется.

С возрастанием температуры термообработки от 900 до 1200 °С (рис. 2) суммарный объем пористого объекта, объемы порового пространства, закрытых пор, средних и больших поровых каналов уменьшаются до 1,074 см<sup>3</sup> (в 1,78 раза), 0,116 см<sup>3</sup> (в 8,22 раза), 0,007 см<sup>3</sup> (в 14,7 раза), 0,042 см<sup>3</sup> (в 7,21 раза) и 0,067 см<sup>3</sup> (в 6,21 раза) соответственно. Объем малых поровых каналов уже при 1000 °С уменьшается до 0,030 см<sup>3</sup>. В уменьшение объема порового пространства наиболее существенный вклад вносит сокращение объема малых поровых каналов и закрытых пор.

При дальнейшем повышении температуры до 1300 °С (рис. 2) суммарный объем пористого объекта и объем порового пространства уменьшаются до 1,028 и 0,067 см<sup>3</sup> соответственно. Поровое пространство представлено только закрытыми порами. Их объем увеличивается до 0,069 см<sup>3</sup> (в 10 раз). Это указывает на то, что в интервале температур 1200–1400 °С большие и средние поровые каналы постепенно переходят в закрытые поры.

Известно, что спекание пористых объектов из порошка кубического оксида циркония [12] проходит интенсивно в интервале температур 1000–1200 °С, менее активно —

при 1200–1400 °С. Энергия активации спекания составляет 40,1 ± 2,1 и 7,2 ± 2,1 кДж/моль соответственно. При этом в керамическом материале наблюдается умеренный (700–900 °С) и интенсивный (900–1400 °С) рост зерен.

Энергия активации роста зерен равна 12,8 ± 5,1 и 191 ± 10 кДж/моль соответственно.

Зависимости Аррениуса (рис. 3) для суммарного объема, объема порового пространства и каждого из его составляющих пористого объекта, спрессованного из порошка, построены для выяснения степени влияния на спекание закрытых пор, малых, средних и больших поровых каналов. Зависимость для суммарного объема имеет два линейных участка, которые соответствуют интервалам температур интенсивного (прямая 1) и менее интенсивного (прямая 2) спекания. Энергии активации уменьшения суммарного объема имеют те же значения, что и энергии активации спекания.

В интервале температур интенсивного спекания значения энергии активации уменьшения объема больших, средних, малых поровых каналов и закрытых пор (рис. 3, прямые 3, 4, 5 и 6) составляют 212 ± 70, 154 ± 26, 183 ± 85, 166 ± 38 кДж/моль соответственно. С учетом точности определения они практически совпадают и в среднем равны 178 ± 55 кДж/моль. Энергия активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, прямая 7) равна 179 ± 21 кДж/моль.

Определить значения энергии активации каждой совокупности поровых каналов и закрытых пор в интервале температур менее интенсивного спекания не удастся из-за постепенного перехода средних и больших поровых каналов в закрытые поры (рис. 3). Энергия активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, прямая 8) составляет 100 ± 30 кДж/моль.

**Обсуждение результатов.** Суммарный объем пористого объекта из порошка кубического твердого раствора оксида циркония в результате прессования сократился в 2,18 раза (до 2,043 см<sup>3</sup>) по сравнению с порошком. При этом значительно (в 3,22 раза) снизился объем порового пространства (до 1,084 см<sup>3</sup>). Объем твердой фазы не изменился. Объем больших поровых каналов сократился в 3 раза (до 0,332 см<sup>3</sup>), средних — в 6,06 раза (до 0,288 см<sup>3</sup>) и малых — в 2,06 раза (до 0,251 см<sup>3</sup>). Объем закрытых пор уменьшился не столь существенно — в 1,14 раза (до 0,215 см<sup>3</sup>). Таким образом, в результате прессования суммарный объем сократился за счет уменьшения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло сокращение объема средних поровых каналов. Существенный вклад дало сокращение объема больших и малых поровых каналов. Вклад закрытых пор был незначительным.

С возрастанием температуры термообработки от 700 до 900 °С при неизменных суммарном объеме пористого объекта и объеме порового пространства, объем закрытых пор уменьшается, а объем больших поровых каналов увеличивается. Это свидетельствует о том, что часть закрытых пор открылась, но спекание пористого объекта в этом интервале температур не происходит.

С возрастанием температуры термообработки от 900 до 1200 °С (интервал интенсивного спекания) уменьшение объема порового пространства пористого объекта происходит за счет сокращения в 6–8 раз объемов всех его составляющих.

С возрастанием температуры термообработки от 1200 до 1400 °С (интервал менее активного спекания) проходит

дробление всех средних и больших поровых каналов и формирование закрытых пор. Немного большую долю в объем вновь образовавшихся закрытых пор вносят большие поровые каналы (см. рис. 3). Данные электронной микроскопии [12] наглядно иллюстрируют переход средних и больших поровых каналов в закрытые поры. Пористый объект из кубического твердого раствора оксида циркония, полученный термообработкой при 1400 °С, содержит только закрытые поры с диаметрами 0,85–1,1 мкм, 0,4–0,6 мкм и 200–300 нм, которые в основном сформировались при закрытии больших и средних поровых каналов. На фотоснимке [12], полученном методом электронной микроскопии, закрытые поры, имевшиеся в пористом объекте до закрытия поровых каналов, обнаружить не удалось.

В нашей работе [14] по исследованию поведения составляющих порового пространства пористого объекта, полученного из наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели, было показано, что в рассматриваемом ряду составляющих порового пространства (от больших до малых поровых каналов и закрытых пор) значения площадей их внутренних поверхностей и значения энергий активации уменьшения их объема расположены в порядке возрастания.

Для кубического оксида циркония значения энергии активации уменьшения объема больших, средних, малых поровых каналов и закрытых пор с учетом точности их определения близки. Это, по-видимому, обусловлено тем, что закрытые поры содержат воздух. При спекании воздух в закрытых порах мешает более интенсивному сокращению их объема, а поведение закрытых пор влияет на эволюцию порового пространства в целом.

В интервале температур интенсивного спекания энергия активации уменьшения объема как больших, средних, малых поровых каналов и закрытых пор, так и порового пространства существенно превосходит энергию активации роста зерен ( $12,8 \pm 5,1$  кДж/моль) [12]. В интервале температур менее активного спекания энергия активации уменьшения объема порового пространства имеет меньшее значение, чем в интервале температур интенсивного спекания. В последнем интервале температур энергия активации уменьшения объема порового пространства меньше энергии активации роста зерен ( $191 \pm 10$  кДж/моль) [12].

При исследовании спекания пористых объектов из наноразмерных порошков кубического твердого раствора оксида циркония авторы работ [1]–[5], [7] проводили оценки энергии активации спекания по зависимостям относительной плотности от температуры термообработки. Несмотря на то, что пористые объекты содержали поровые каналы не менее двух диапазонов размеров, поведение составляющих порового пространства (поровых каналов и закрытых пор) не изучалось. При изучении структуры материалов основное внимание уделялось изменению размеров зерен и состоянию их границ. По относительным плотностям можно определить объемы порового пространства пористых объектов. Зависимости относительной плотности от температуры термообработки могут быть перестроены в зависимости объема порового пространства от температуры, по которым может быть рассчитана энергия активации уменьшения объема порового пространства. Но энергии активации уменьшения объема составляющих порового пространства (поровых каналов и закрытых пор) по этим данным определить невозможно. Использование же нашей методики определения объемов составляющих

порового пространства по удалению из них воды при её испарении [13] позволяет определять значения энергии активации уменьшения объема поровых каналов и закрытых пор в пористом спрессованном объекте при спекании.

## Выводы

Изучено поведение составляющих порового пространства (больших, средних, малых поровых каналов и закрытых пор) в интервале температур 700–1400 °С при спекании пористого объекта из наноразмерного порошка кубического твердого раствора оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и содержащего оксид европия как имитатор оксида америция. В интервале температур интенсивного спекания (900–1200 °С) изменение объема пористого объекта определяется примерно в равной мере сокращением объема больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор. Энергии активации уменьшения их объема с точностью определения равны и составляют  $178 \pm 55$  кДж/моль. Это, по-видимому, обусловлено тем, что воздух в закрытых порах мешал сокращению их объема, а поведение закрытых пор в свою очередь повлияло на эволюцию порового пространства в целом. Энергия активации уменьшения объема порового пространства близка к таковой для его составляющих и равна  $179 \pm 21$  кДж/моль.

В пористом объекте в интервале температур менее активного спекания (1200–1400 °С) происходит дробление всех больших (0,85–1,1 мкм) и средних (200–300 нм) поровых каналов и формирование вновь образовавшихся закрытых пор. Энергия активации уменьшения объема порового пространства равна  $100 \pm 30$  кДж/моль.

С увеличением температуры эволюция структуры пористого объекта в интервале интенсивного спекания определяется поведением составляющих порового пространства, а в интервале менее активного спекания — ростом зерен.

Экспериментальные результаты по поведению составляющих порового пространства при спекании кубического оксида циркония с оксидом европия как имитатором оксида америция убедительно показывают возможность получения высокоплотной керамической матрицы с закрытой пористостью. Эти данные вносят существенный вклад в повышение надежности иммобилизации актиноидов и уменьшение рисков для населения Украины и обслуживающего персонала на предполагаемом заводе по переработке отработавшего ядерного топлива атомных электростанций.

## Список литературы

1. Matsui K., Yoshida H., Ikuhara Y. Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals // *Acta Materialia*. — 2008. — 56. — С. 1315–1325.
2. Mazaheri M., Valefi M., Hesabi Z. R., Sadrnezhad S. K. Two-step sintering nanocrystalline  $8Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  synthesized by glycine nitrate process // *Ceram. Internat.* — 2009. — 35. — P. 13–20.
3. Maca K., Pouchly V., Zalud P. Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2010. — 30. — P. 583–589.
4. Bukaemsky A.A., Barrier D., Modolo G. Physical properties of mol% Ceria doped yttria-stabilised zirconia powder and ceramic and

their behaviour during annealing and sintering // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — 26. — P. 1507–1515.

5. *Mazaheri M., Zahedi A. M., Hejazi M. M.* Processing of nanocrystalline 8 mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave and two-step sintering // Mat. Sci. & Engin. A. — 2008. — 492. — P. 261–267.

6. *Degueldre C.* Zirconia inert matrix for plutonium utilization and minor actinides disposition in reactor // J. Alloys and Comp. — 2007. — Vol. 445. — P. 36–41.

7. *Tridandapani R. R., Folgar C. E., Folz D. C. et al.* Microwave sintering of 8 mol% yttria-zirconia (8YZ): An inert matrix materials for nuclear fuel applications // J. Nucl. Mat. — 2009. — Vol. 284. — P. 153–157.

8. *Restani R., Martin M., Kivel N., Gavillet D.* Analytical investigation of irradiated inert matrix fuel // J. Nucl. Mat. — 2009. — Vol. 385. — P. 435–442.

9. *Ажажа В. М., Белоус В. А., Габелков С. В., Неклюдов И. М. и др.* Ядерная энергетика. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами. — К.: Наук. думка, 2006. — 253 с.

10. *Громов Б. В., Савельев В. И., Шевченко И. Б.* Химическая технология облученного ядерного топлива. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 352 с.

11. *Габелков С. В., Тарасов Р. В., Полтавцев Н. С. и др.* Эволюция фазового состава при термической обработке соосажденных гидроксидов циркония, иттрия и европия // Ядерна та радіаційна безпека. — 2009. — № 2. — С. 39–43.

12. *Габелков С. В., Тарасов Р. В., Полтавцев Н. С. и др.* Спекание кубического оксида циркония — матрицы для иммобилизации высокоактивных отходов // Ядерна та радіаційна безпека. — 2009. — № 4. — С. 52–55.

13. *Габелков С. В., Макаренко В. В., Миронова А. Г. и др.* Определение объема поровых каналов пористых материалов по удалению из них воды при испарении // Огнеупоры и техн. керамика. — 2006. — № 12. — С. 41–47.

14. *Габелков С. В., Тарасов Р. В., Миронова А. Г.* Изменение составляющих порового пространства при спекании магний-алюминиевой шпинели // ВАНТ, сер. Вакуум, чистые металлы и сверхпроводники. — 2009. — № 6. — С. 116–121.

Надійшла до редакції 12.05.2010.