

Доклад/Химия – Органическая и неорганическая химия

УДК 666.7

Меркушкин А.О., Зо Е Мо У

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМИНАТОВ
ЛАНТАНА И ГАДОЛИНИЯ**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

UDC 666.7

Merkushkin A.O., Zaw Ye Maw Oo

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LANTHANUM-GADOLINIUM
ALUMINATES CERAMIC**

D. Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow

Методом «мокрого сжигания» получены тонкодисперсные порошки алюминатов РЗЭ. Изучен твердофазный синтез алюмината лантана-гадолия. Показано, что целевая фаза может быть получена при температуре до 750 °С. Найдены режимы обжига, позволяющие получить керамику на основе алюминатов РЗЭ с низкой открытой пористостью и относительной плотностью до 99 % от теоретической.

Ключевые слова: *матричный материал, актиноиды, перовскит, алюминаты.*

Fine REE-aluminate powders were obtained by aqueous combustion. The solid-phase synthesis of lanthanum – gadolinium aluminate was studied. It was shown that the desired phase can be obtained at temperatures to 750°C. Firing regimes making it possible to obtain REE-ferrite based ceramic with low open porosity and relative density to 99% of the theoretical value were found.

Key words: *matrix material, actinides, perovskites, aluminates.*

Одной из основных проблем атомной энергетики является обращение с жидкими высокоактивными отходами (ВАО), которые образуются при радиохимической переработке отработавшего топлива АЭС. Наиболее опасными компонентами ВАО являются актиноиды [1]. Было показано [2], что для иммобилизации актиноидной фракции можно использовать перовскит состава $M^I M^{II} O_3$. В этой структуре катион M^I координирован с двенадцатью атомами кислорода, а катион M^{II} – с шестью. Обычно катион M^I несколько больше, чем M^{II} . Для того, чтобы такой контакт был возможен между M^I , M^{II} и O, их ионные радиусы должны удовлетворять соотношению (1) [3]:

$$t = \frac{R_I + R_O}{R_{II} + R_O} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (1)$$

где коэффициент t лежит в пределах 0.8-0.9. В этом случае структура перовскита стабильна. Причём суммарный заряд катионов должен быть равен 6, чтобы компенсировать заряд кислорода. Так как в ВАО присутствует большое количество лантаноидов, то они могут составить основу матрицы, тогда как в качестве M^{II} можно использовать ионы трехвалентного Fe ($R_{II} = 0,67 \text{ \AA}$) или Al ($R_{II} = 0,57 \text{ \AA}$). При радиусе катиона M^I от 0,094 \AA до 0,104 \AA параметр t принимает значения в диапазоне 0,80-0,84 (для Fe) и 0,84-0,88 (для Al).

Целью настоящей работы было получение и исследование свойств керамики на основе алюминатов лантана и гадолиния составов $LaAlO_3$ и $La_{0,6}Gd_{0,4}AlO_3$. Выбор последнего состава обусловлен близостью среднего ионного радиуса катионов в позиции M^I (1,00 \AA) к среднему ионному радиусу элементов в актиноидной фракции ВАО (0,999 \AA), содержащих лантаноиды (от La до Tb) и трёхвалентные актиноиды (преимущественно Am и Cm).

В качестве способа получения исходных порошков для синтеза керамики был выбран метод «мокрого сжигания» заключающийся в нагревании смеси растворов нитратов металлов с восстановителем, в качестве которого могут быть использованы, например, лимонная, аминокислотная (глицин) кислоты, β -аланин, нитрат гидразина и пр.

В качестве исходных соединений использовали нитраты лантана и алюминия квалификации «х.ч.». Нитрат гадолиния получали растворением его оксида в азотной кислоте. К смешанному раствору нитратов металлов добавляли навеску глицина (соотношение $\text{Gly}:\text{NO}_3^- = 1.0\text{--}1.2$). Раствор упаривали в кварцевом стакане, помещённом в трубчатую печь при температуре 280–300 °С. Процесс завершался экзотермической окислительно-восстановительной реакцией, которая сопровождалась разогревом реакционной смеси и выделением большого количества газообразных продуктов. Порошок после синтеза выдерживали в муфельной печи в течение 1 ч при 750 °С для удаления продуктов разложения глицина и выжигания углерода.

Полученные порошки представляли собой пористые агрегаты, сложенные из отдельных частиц. Средний размер частиц, рассчитанный по удельной поверхности порошка (28–32 м²/г), составил около 30 нм. Это значение согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).

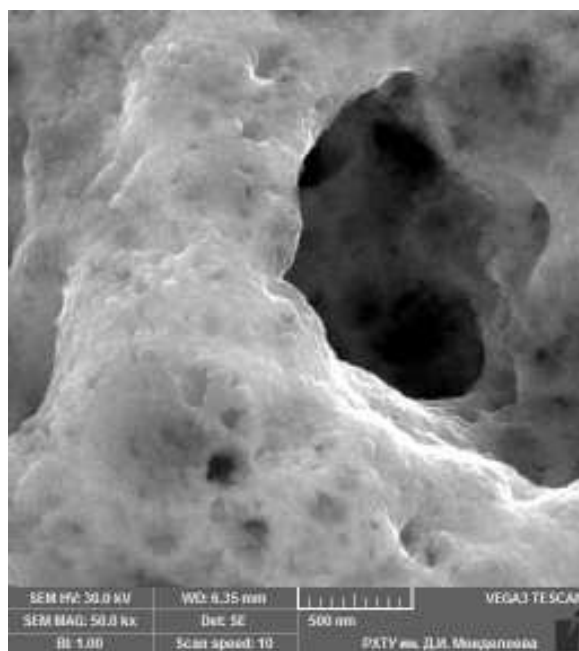


Рис. 1. СЭМ изображение порошка LaAlO_3

Рентгенофазовый анализ исходных порошков, прокаленных в течение часа при разных температурах, показал, что фазы алюминатов LaAlO_3 и $\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{AlO}_3$ с гексагональной элементарной ячейкой образуются в интервале

температур 700-800 °С. При дальнейшем повышении температуры до 1200 °С фазовый состав порошка не изменяется (рис. 2). В случае порошка состава $\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{AlO}_3$ рефлексы сдвинуты в область больших углов (по сравнению с LaAlO_3), что говорит об уменьшении параметров элементарной ячейки, обусловленном уменьшением ионного радиуса при переходе от La (0,104 нм) к Gd (0,094 нм). Отражения индивидуальных оксидов La_2O_3 , Al_2O_3 , Gd_2O_3 не были обнаружены ни на одной дифрактограмме.

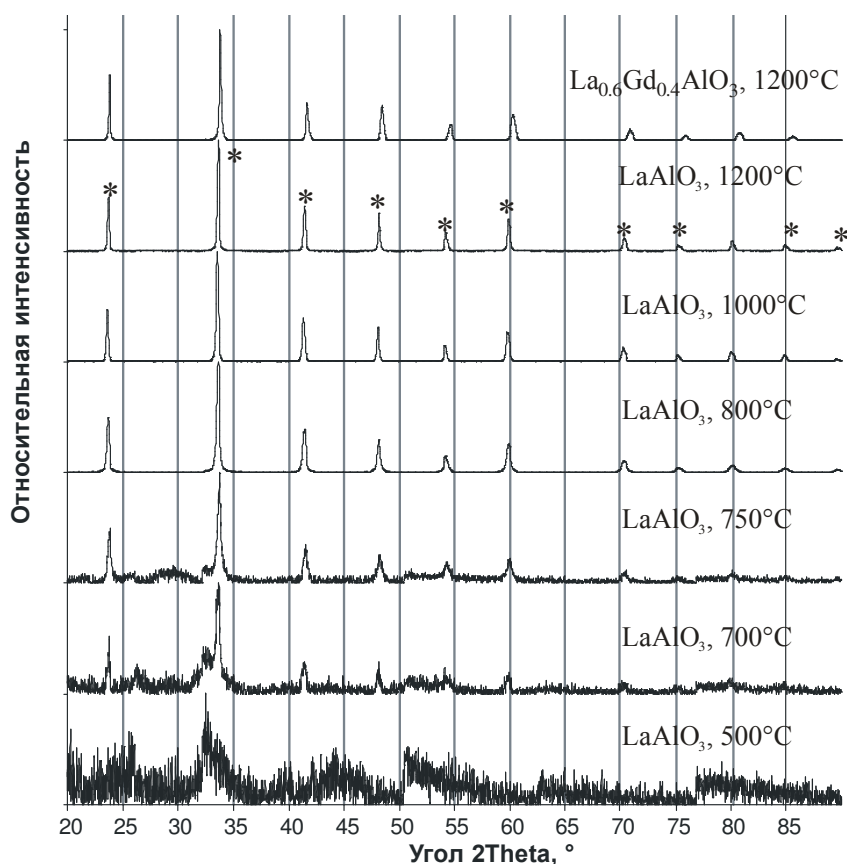


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков LaAlO_3 и $\text{La}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{AlO}_3$, прокаленных при разных температурах. * - фаза LaAlO_3 гексагональной симметрии

Полученные порошки подвергали дезагрегации в планетарной мельнице мокрым способом в течение часа (соотношение шары:материал:вода = 30:1:1). По результатам лазерно-дифракционных измерений средний размер частиц составлял 0.86 мкм, размер 90% частиц не превышал 1.8 мкм.

В суспензии вводили раствор поливинилового спирта. Концентрация ПВС в пересчёте на сухой пресс-порошок составила 2-2.5%. Порошки сушили при 100°C до остаточной влажности 4-5%. Подготовленные порошки формовали методом одноосного прессования при давлении 360 МПа в форме цилиндрических таблеток толщиной 1-2 мм и диаметром 12.0 мм или прямоугольных балочек с размерами 4x4x60 мм.

В целях поиска оптимальной температуры предварительной прокалки была проведена серия экспериментов с порошком стехиометрического состава $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$. Полученные методом «мокрого сжигания» порошки выдерживали один час при 750°C, затем – дополнительно при разных температурах (от 900°C до 1100°C) в течение часа. После термообработки порошки дезагрегировали в планетарной мельнице, вводили временное технологическое связующее и прессовали заготовки как описано выше.

Поведение образцов при обжиге изучали методом дилатометрии. Температура, при которой скорость усадки была максимальной ($T_{\max dL/dT}$) и температура начала усадки приведены ($T_{\text{нач. усад.}}$) в табл. 1.

Температура начала усадки минимальна (1180 °C) для заготовки, спрессованной из порошка, термообработанного при 1000 °C. Это на 40 °C меньше, чем для порошков, термообработанных при других температурах. Температура, соответствующая наибольшей скорости усадки, минимальна (14150 °C) для образца, изготовленного из порошка, термообработанного при 900°C. Т.е. максимальная скорость уплотнения данного образца достигается при меньшей температуре. Поэтому температура термообработки 900°C была выбрана в качестве оптимальной и использована в последующих экспериментах по оптимизации режима обжига.

Таблица 1

Результаты дилатометрических измерений

Температура термообработки,	$T_{\max dL/dT},$	$T_{\text{нач. усад.}},$
°C	°C	°C

°C		
750	1510	1220
900	1450	1220
1000	1460	1180
1100	1480	1220

Была изучена способность к спеканию керамики алюмината лантана (LaAlO_3) и алюмината лантана-гадолиния ($\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$). Варьируемым параметром в этих экспериментах была температура обжига. Продолжительность обжига (3 часа) и скорость подъема температуры ($5^\circ\text{C}/\text{мин}$) были постоянными. В качестве параметров сравнения использовали радиальную усадку (ΔD), водопоглощение (W), открытую пористость (P_o) и плотность (ρ). Результаты изучения режимов обжига представлены в табл. 2. Теоретическую плотность рассчитывали по параметрам элементарных ячеек, вычисленных на основании дифракционных данных. Для LaAlO_3 и $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$ она составила 6.525 и 6.890 г/см³ соответственно.

Керамика состава $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$ достигает относительной плотности 98% от теоретической и открытой пористости не более 0.5% при температуре 1500°C . Размер зерна полученной в этих условиях составляет 2-5 мкм (рис. 3). Кристаллы плотно прилегают друг к другу, образуя отдельные сростки.

Керамика из чистого алюмината лантана (без гадолиния) достигает относительной плотности 99% от теоретической и открытой пористости не более 0.6% при температуре 1500°C .

Таблица 2

Свойства керамики

Состав	T, °C	ΔD , %	W, %	P_o , %	ρ , г/см ³ (%)
$\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$	1350	13.8	2.63	13.7	5.561 (83%)
	1375	15.7	2.07	10.8	5.732 (88%)
	1400	18.6	0.78	4.9	6.217 (90%)
	1450	19.1	0.06	0.4	6.627 (96%)
	1500	19.0	0.08	0.5	6.716 (98%)
	1550	19.4	0.06	0.4	6.759 (98%)

LaAlO ₃	1350	13.8	2.98	15.5	5.427 (81%)
	1375	15.7	2.07	10.8	5.667 (87%)
	1400	17.3	0.16	1.0	6.383 (98%)
	1450	19.1	0.09	0.6	6.402 (98%)
	1500	17.6	0.02	0.1	6.479 (99%)
	1550	18.7	0.00	0.0	6.508 (99%)

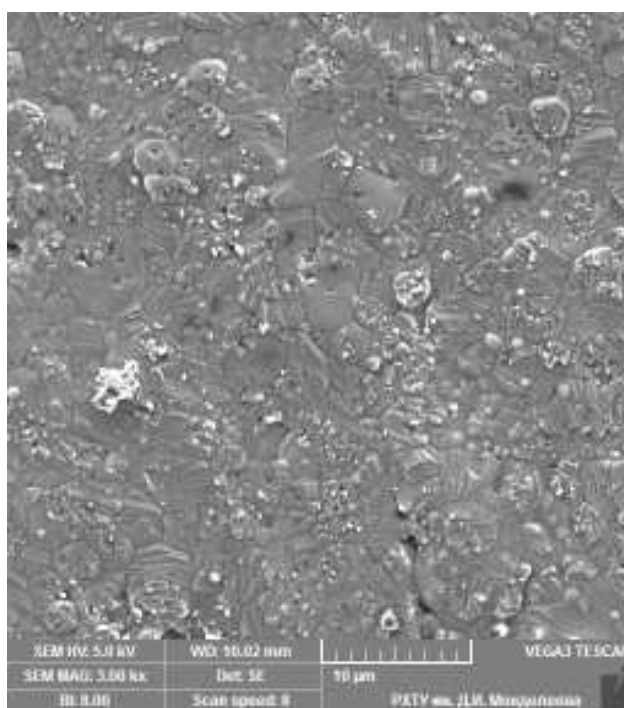


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности керамики La_{0.6}Gd_{0.4}AlO₃

Таким образом, был найден оптимальный режим обжига керамики на основе алюминатов РЗЭ – 1400-1500°С, 3 часа. Получаемая в этих условиях керамика имеет низкую открытую пористость (до 0.5%) и относительную плотность 98-99% от теоретической.

Литература

1. Бабаев Н. С., Меркушкин А. О., Очкин А. В., Ровный С. И. Расчёт времени установления радиационной эквивалентности высокоактивных отходов // Атомная энергия. 2005. Т. 98. № 2. С. 123–129.
2. Меркушкин А. О., Очкин А. В., Ровный С. И., Стефановский С. В. Перовскит M^IM^{II}O₃ как матрица для включения актиноидной фракции ВАО // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 2. С. 170–174.

3. *Galasso F.S.* Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds. Oxford, Pergamon Press, 1969. 209 P.

References

4. Babaev N.S., Merkuskin A.O., Ochkin A.V., Rovny S.I. Raschet vremeni ustanovleniya radiatsionnoy ekvivalentnosti vysokoaktivnykh otkhodov // Atomnaya energia, 2005. V.98, N2. PP.123-129.
5. Merkuskin A.O., Ochkin A.V., Rovny S.I., Stefanovsky S.V. Perovskit $M^I M^{II} O_3$ kak matritsa dlya vklyucheniya aktinoidnoi fraktsii VAO // Radiokhimiya, 2009. V. 51, N. 2, PP. 170-174.
6. *Galasso F.S.* Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds. Oxford, Pergamon Press, 1969. 209 P.