

## ВСТУП

Друга половина ХХ ст. характеризується активним використанням нового виду енергії – енергії атомного ядра. Швидке зменшення розвіданих запасів органічного палива спонукало людство до прискорення розвитку енергетичних потужностей на основі ядерних реакторів різної конструкції для вироблення електроенергії і тепlopостачання міст. Загальна потужність атомних енергетичних установок у світі росте випереджальними темпами в порівнянні з ростом енергетики в цілому.

Робота АЕС різного призначення пов'язана з утворенням значної кількості високоактивних продуктів ділення і розпаду урану, торію й інших матеріалів, використаних як ядерне паливо. Основна кількість радіоактивних продуктів (понад 99% [1,2]) разом із відпрацьованими твелями відправляють на установки по регенерації для витягу урану, торію й інших коштовних елементів, у тому числі і деяких продуктів ділення.

У процесі регенерації твелів утворюється значна кількість рідких, твердих і газоподібних відходів, небезпечних для людини і потребуючих розробок спеціальних і складних технологічних прийомів для їхньої локалізації і надійного довгострокового захоронення.

На даний момент реалізовано два технологічних процеси по іммобілізації високоактивних відходів (ВAB) у матриці на базі скла. Так установки по іммобілізації ВAB у боросилікатне скло працюють у Франції та Великій Британії. В Росії запроваджено технологічний процес іммобілізації Cs-Sr фракції разом з ВAB військового походження в алюмофосфатне скло.

Однак, з точки зору довгострокової екологічної безпеки скляні матриці не можуть бути використані для іммобілізації відходів, що містять довгоживучі радіонукліди, що небезпечні на протязі десятків та сотень тисяч років. На протязі стількох років неможливо гарантувати збереження скла з включеними у нього відходами через його недостатню хімічну стійкість і схильність до спонтанної кристалізації при підвищених температурах.

Значну перевагу над склом мають кристалічні матриці на базі штучних матеріалів, природні аналоги котрих проіснували в змінних природних умовах на протязі багатьох років (до декількох мільярдів років), що доводить їхню довгострокову геологічну стабільність.

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Поводження з ядерними відходами

#### 1.1.1 Радіоактивні відходи

До радіоактивних відходів відносять не підлягаючі подальшому використанню речовини у будь-якому агрегатному стані, у яких вміст радіонуклідів перевищує рівні, встановленні діючими нормативами.

Згідно з діючими санітарними правилами [3] радіоактивні відходи поділяють на три основні групи в відповідності з їх удільною активністю. Розрізняють високоактивні, середньоактивні та низькоактивні відходи. Найбільш небезпечними для біосфери серед них, є високоактивні відходи, тобто відходи з удільною активністю  $\beta$ - випромінювання більш ніж  $10^{10}$  Бк/кг,  $\alpha$ - випромінювання (окрім трансуранових елементів) –  $10^9$  Бк/кг, трансуранових елементів –  $10^8$  Бк/кг . Основна їхня частина становить високоактивні розчини, що утворюються при радіохімічній переробці опроміненого ядерного палива.

В енергетичних реакторах в основному використовується уранове паливо зі збагаченням по  $^{235}\text{U}$  від 1,9 до 4,4%. У процесі роботи реактора протікаючи в паливі ядерні реакції призводять до утворення інших ізотопів урану, а також нуклідів нептунію, плутонію і трансплутонієвих елементів, кількість і масові числа яких збільшуються із зростанням глибини вигорання [4].

Поділ ядер  $^{235}\text{U}$  приводить до накопичення в переважній більшості  $\beta$ -активних продуктів поділу з масовими числами від 72 до 161. Їхня активність на момент зупинки реактора може досягти  $10^{17} - 10^{18}$  Бк/кг [2,4], але швидко зменшується через п'ять років складає лише приблизно 1 % від початкової кількості. Актиноїди, що визначають поряд із продуктами поділу радіонуклідний склад ВАВ, є переважно  $\alpha$ - випромінювачами з радіаційною небезпекою, яка суттєво перевищує радіаційну небезпеку довгоживучих продуктів поділу.

Доля відпрацьованого ядерного палива (ВЯП) поки що спричиняє дискусію. Так спеціалісти із США вважають, що його не слід перероблювати, тому що це може призвести до неконтрольованого поширення ядерної зброї. Для того щоб це виключити в США побудовані спеціальні сховища для відпрацьованого палива. Позиція Європейських країн – зберігати відпрацьоване паливо небезпечно та дорого, тому його радіохімічна переробка неминуча.

Переробка ВЯП на сьогоднішній день проводиться гідрометалургійними методами; найбільше поширення дістала безперервна противоточна екстракція урану та плутонію трибутилфосфатом в розбавителі [5]. Утворені при цьому рідкі ВАВ (рафінад першого циклу екстракції) вміщують 99,9% продуктів поділу, а також радіонукліди америцію, кюрію, залишки урану, плутонію і нептунію.

### 1.1.2 Захоронення радіоактивних відходів

Здійснення планів широкого промислового використання ядерної енергетики припускає необхідність рішення першочергової задачі видалення радіоактивних відходів зі сфери діяльності людини.

Для видалення відходів було запропоновано кілька концепцій[3]:

- поховання в континентальні геологічні формації;
- поховання під або на дно океану;
- поховання в льодовикові зони;
- видалення за межі землі;
- переведення актиноидної фракції високоактивних відходів (ВАО) у стабільні або короткоживучі ізотопи в процесі ядерних реакцій (трансмутація);

останній спосіб розглядається в теоретичному плані і на даний момент, для його здійснення, інтенсивно розвиваються дослідження з трансмутації трансуранових елементів.

Видалення радіоактивних відходів за межі землі було відхилено міжнародним договором у 1995р. через високий ризик у випадку аварійної ситуації.

Захоронення відходів у льодовикові області, зокрема в Антарктиді, вивчалось фахівцями ряду країн. Таке захоронення навряд чи здійсненне через нестабільність льодовикової структури в геологічні періоди часу.

Захоронення відходів в осадові нашарування й у скельні шари під дном океану відбувалося в двох варіантах: підводним бурінням порожнин для розміщення контейнерів на визначених відстанях, необхідних для розсіювання тепла, з наступним запечатуванням поверхні породи над шпарою; організація вільного падіння контейнера обтічної форми від поверхні води, швидкість що розвивається, забезпечить проникнення в дно на глибину до 50м.

Більш дешевим способом могло б стати захоронення на дні океану, що може бути реалізовано простим зануренням герметичних контейнерів з відходами, стійкими до вилуговуванню. Однак океан є невід'ємною частиною біосфери землі, і його чистота повинна охоронятися не менш ретельно, чим інші об'єкти навколишнього середовища. У той же час сучасний рівень знань про процеси, що відбуваються в глибинах океану, настільки низький, що змушує використовувати досить спрощені моделі у прогнозуванні можливого поведіння відходів при тривалому їх перебуванні у контакті з океанічними водами на великій глибині. Тому метод захоронення на дні океану і під його дном вимагає вкрай обережного підходу, і на нього в 80-і роки за міжнародною конвенцією введено мораторій, у результаті якого були зупинені всі роботи зі спробних поховань.

У сучасних умовах найбільш перспективним способом захоронення відходів є їхнє розміщення під землею в глибинних стійких геологічних формаціях, що існують досить стабільно протягом мільярдів років. Багато країн мають розширені національні програми по вивченню властивостей різних типів порід, їх здатністю утримувати відходи протягом сотень тисяч

років, по пошуку оптимальних способів і умов поховань. Обмін зібраної інформації і співробітництво можуть значно прискорити вироблення довгострокової політики і сприяти будівництву в деяких країнах централізованих сховищ відходів.

На даний момент часу практично у всіх розвинених країнах оптимальною визнано слідує послідовність переробки ядерного палива:

- зберігання в рідкій формі, для зниження залишкового тепловиділення до допустимого рівня;
- отвердіння видержаних ВАВ і тимчасове контрольоване зберігання;
- остаточне поховання в стабільних геологічних формуваннях.

В основі цієї концепції поводження з радіоактивними відходами лежить принцип мультибар'єрного захисту, згідно з яким ізоляція ВАВ повинна забезпечуватись системою інженерних і природних бар'єрів, включаючого у себе фізико-хімічну форму відходів, корозійно-стійкий контейнер, наповнювач із слабопроникливого сорбційного матеріалу і геологічна формація [5]. У зв'язку з тим, що неможливо гарантувати збереження інженерних бар'єрів на протязі усього часу зберігання ВАВ (сотні тисяч років), очевидно, що найбільш важливим є перший та останній бар'єри. Однак геологічні умови у місці захоронення можуть змінюватися на протязі багатьох років, таким чином, поховані блоки з ВАВ опиняться на поверхні землі чи прийдуть у контакт із ґрунтовими водами. У цьому випадку основне навантаження по утриманню радіонуклідів від попадання в навколишнє середовище ляже на перший бар'єр, ступінь надійності якого визначається ізоляційними властивостями консервуючої матриці.

У зв'язку з тим, що періоди напіврозпаду, біологічна небезпека та хімічні властивості компонентів ВАВ дуже різні, необхідність включення усіх радіонуклідів в одну й ту ж матрицю викликає сумніви. Більш того, деякі складні види рідких радіоактивних відходів не можуть бути оскловані по існуючій технології [5]. Звідси очевидні переваги концепції фракціонування. Так можна виділити такі групи радіонуклідів у вигляді окремих фракцій:

**Продукти поділу (окрім йоду та технецію).** Перші 600 років основними виробниками тепла будуть цезій та стронцій. Вони будуть становити найбільшу небезпеку на протязі цього періоду часу. Уже через 15 років на їхню долю прийдеться 50% усієї активності продуктів поділу[1].

**Технецій та йод.** Становлять біологічну небезпеку на протязі дуже великого періоду часу. З  $^{99}\text{Tc}$  буде пов'язана основна активність продуктів поділу після розпаду  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ . Технецій та йод можуть утворювати аніони, котрі можуть мігрувати в ґрунті зі швидкістю ґрунтової води без помітної затримки адсорбцією або іонним обміном.

**Актиноїди та лантаноїди.** Актиноїди та їх дочірні продукти становлять головну небезпеку ВАВ після тисяч років поховань. Більшість лантаноїдів будуть являти собою стабільні ізотопи уже через декілька років, і лише незначна кількість самарію та європію – довгоживучими. У перспективі, з розробкою технології трансмутації, може виявитися необхідність виділення актиноїдів в окрему фракцію (без лантаноїдів, багато з яких мають велику площу захвату нейтронів). Однак, у цьому випадку необхідна розробка допустимого методу розподілення цих груп елементів. Тому на даному етапі лантаноїди включають у мінеральну матрицю разом з актиноїдами. Для цього є наступні причини: їх важко розділити при фракціонуванні; вони кристалохімічно дуже схожі між собою; лантаноїди можуть служити розбавителями  $\alpha$ -активних актиноїдів, зменшуючи, тим самим, радіаційне навантаження на матеріал матриці.

1.2 Властивості матричних матеріалів і вимоги, що пред'являються до них

Для того, щоб включені в матрицю радіонукліди були надійно іммобілізовані протягом необхідного часу, вона повинна мати певний комплекс фізичних і хімічних характеристик.

**Теплофізичні властивості матеріалу** - теплопровідність, теплоємність і температуропровідність - повинні сприяти полегшенню відведення

тепла в процесі зберігання щоб уникнути надмірного розігрівання отвердженого блоку, що може супроводжуватися порушенням його цілісності або зміною фазового складу. Для мультифазних матриць різниця значень коефіцієнтів термічного розширення окремих фаз може стати причиною мікроскопічних напруг, які ведуть до зниження механічної міцності матриці.

**Механічні характеристики** (міцність на стиснення, вигин та ін.) також мають велике значення, оскільки при отриманні, зберіганні, транспортуванні і захороненні в геологічному середовищі отверджені відходи піддаються механічним навантаженням, які при недостатній міцності захоронюваного блоку, можуть привести до появи тріщин і розломів (тобто збільшенню поверхні матеріалу), що у свою чергу позначиться на стійкості отверднених відходів до вилуговування водою.

До інших важливих характеристик матричних матеріалів можна віднести **радіаційну стійкість** і **хімічну стабільність**. Оскільки основним способом попадання радіонуклідів з захоронених відходів в оточуюче середовище є вилуговування ґрунтовими водами, оцінка властивостей отверднених відходів повинна починатися з хімічної стійкості.

### 1.2.1 Хімічна стійкість

Основним параметром, що характеризує хімічну стійкість матриці, є швидкість вилуговування радіонуклідів і матричних елементів.

Найпоширенішою і раціональною одиницею вимірювання цієї величини можна рахувати так звану нормалізовану швидкість вилуговування [3], яка виражає відношення активності радіонуклідів, що перейшли у воду протягом доби з 1 см<sup>2</sup> поверхні зразка, до питомої активності твердого матеріалу. Нормалізовану швидкість вилуговування  $W_i$  (г/см<sup>2</sup>·доб) компоненту і вчислять по рівнянню [5]:

$$W_i = A_i / A_{0i} * m_0 / St \quad (1.1)$$

де  $A_i$  - кількість вилуговуваного компонента  $i$  за час  $t$  (в добі);  $A_{0i}$  - початкова кількість  $i$ -го компонента в зразку;  $m_0$  - початкова маса зразка, г;

$S$  - поверхня контакту з водою,  $\text{cm}^2$ . Величини  $A_i$  і  $A_{0i}$  повинні бути виражені в одних і тих же одиницях.

Як правило, швидкість вилуговування радіонуклідів визначається складним процесом, пов'язаним із швидкістю проникнення води до свіжих шарів матеріалу, дифузією радіонуклідів по поверхні мікропор, що утворюються при вилуговуванні розчинних компонентів, і швидкістю обміну що утворився в порах розчину з розчинником.

Істинна поведінка отверднених відходів при геологічному похованні залежатиме від ряду чинників, до яких відносяться температура, швидкість водообміну, склад ґрунтових вод (солевміст і рН середовища) і т.д.

Вплив температури вилуговуючого розчину в загальному випадку виражається рівнянням Арреніуса [5]:

$$W_i = k_i \cdot \exp(-E/RT) \quad (1.2)$$

Тобто із зростанням температури, спостерігається підвищення швидкості вилуговування.

Вплив рН і складу вилуговуючого розчину може виражатися в утворенні плівок малорозчинних сполук на поверхні матеріалу, що знижують швидкість його вилуговування, або їх розчиненні. Більшість ґрунтових вод має рН.5.5-8. В місці поховання рН ґрунтової води може збільшуватися (через винесення з отверднених відходів лужних компонентів) або зменшуватися (унаслідок накопичення продуктів радіолізу). Зменшення рН нижче деякого рівня приводить звичайно до прискорення розчинення матриці і зростання швидкості вилуговування. Підвищення рН або солевміст розчину діє, як правило, у зворотному напрямі через утворення малорозчинних плівок на поверхні матеріалу, за винятком випадків, коли матричні елементи здатні утворювати міцні гідроксо- або інші комплекси.

Важливо відзначити, що результати вимірювання швидкості вилуговування можуть істотно відрізнятися (аж до порядку) залежно від

вживаного тесту. На жаль, у минулому були деякі розбіжності з приводу вибору відповідного тесту на вилуговування, і дотепер не існує якої-небудь домовленості, яку методику слід вважати більш "переважною". Тому перш ніж вибрати методику для дослідження конкретного матричного матеріалу, важливо розібратися в різноманітті існуючих тестів і з'ясувати межі їх застосовності.

Всі існуючі тести можна умовно розділити на дві групи, відповідно до режиму вилуговування, що використовується. Можливі два режими статичний і динамічний. В статичних умовах отверднені відходи піддаються вилуговуванню фіксованим об'ємом розчину протягом тривалого часу за ізотермічних умов. Сумарна кількість розчиненої речовини визначається після закінчення тесту. Звичайно розчинення отверднених відходів практично припиняється після досягнення насичення розчину поодиноці або декількома основними компонентами, після чого спостерігається різке зниження швидкості вилуговування. Таку модель можна рахувати справедливою при повільному просочуванні води в сховища унаслідок чого в біосферу потрапляють розчини, близькі до насичення.

В динамічних умовах свіжий (ненасичений) вилуговуючий розчин безперервно знаходиться у контакті з поверхнею отверднених відходів і періодично аналізується. Така ситуація може виникнути у разі заповнення сховища потоком води, унаслідок чого в біосферу виноситиметься велика кількість забрудненої води, проте вельми далекої від насичення.

### 1.2.2 Радіаційна стійкість

Матриця з включеними ВАО піддається дії  $\alpha$ -,  $\beta$ -частинок і  $\gamma$ -випромінювання завдяки розпаду радіонуклідів що містяться у відходах. Основним джерелом радіаційних ефектів в отверднених ВАО є  $\alpha$ -розпад; внесок  $\beta$ -часток, нейтронів і уламків поділу істотно менше [5].

Радіація може впливати на стабільність отверднених відходів, по-перше, за допомогою індукованого пошкодження твердого тіла. Основним

радіаційним ефектом тут є утворення вакансій і міжвузлових атомів [6]. По-друге, дія радіації виявляється при взаємодії з водою, повітрям або водяною парою в утворенні різноманітних корозійно-активних радіолітичних продуктів.

Радіаційні ефекти, що акумулюються в отверднених відходах викликають структурні і хімічні зміни на атомному рівні, що може призводити до зміни об'єму, мікроструктури, механічних властивостей матриці, її стійкості до вилуговування, а також до накопичення гелію [6].

Зміни структури/мікроструктури під дією випромінювання характерний як для аморфних, так і для кристалічних фаз матриці. Радіаційна дія на аморфну фазу (наприклад, скло) може супроводжуватися їх кристалізацією. Кристалічні фази отверднених відходів під дією іонізуючого випромінювання можуть піддаватися аморфізації. І той, і інший процес зрештою приводить до збільшення швидкості вилуговування отвердненого матеріалу - або фізичного руйнування матеріалу (збільшення доступної поверхні), або зниження хімічної стійкості фази, що містить радіонукліди.

Механічні властивості матриці (міцність, пористість) також можуть змінюватися під дією опромінювання. Міцність може знижуватися унаслідок мікророзтріскування, викликаного зростанням внутрішніх напруг в матеріалі.

При тривалому внутрішньому  $\alpha$ -опромінюванні накопичення гелію може привести до збільшення пористості, що, кінець кінцем, також відобразиться на міцності матеріалу.

Швидкість вилуговування може збільшуватися при опромінюванні матриці. Звичайно це є наслідком перерахованих вище ефектів, що приводять до руйнування кристалічної структури або зростання питомої поверхні. Крім того вилуговування може прискорюватись під дією корозійно активних продуктів радіолізу.

### 1.3 Обґрунтування вибору матеріалу дослідження та формулювання задач роботи

При виборі можливої матриці для захоронення ВАВ ядерного палива керувались не тільки властивостями матеріалів, з точки зору матриці, щодо іммобілізації ВАВ, але і економічною доцільністю використання саме цього матеріалу.

Для захоронення ВАВ ядерного палива у світі розглядається можливим варіантом матриці на основі кубічного цирконію, тому, що оксид цирконію, а саме його моноклінна модифікація, яка відома як баделіт, зустрічається в природі як доволі стабільний, на протязі багатьох років, мінерал. Як показали дослідження корозійної стійкості (на вилуговання) [7] по тесту МСС-1 (випробування проводились на протязі 28 днів при температурі води приблизно 90°C) оксид цирконію, стабілізований ітрієм, показав високу стійкість до корозії (швидкість корозії нижче ніж  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>доб). Також матриці на основі оксиду цирконію показали високу стійкість до радіації, а саме це єдиний, з відомих на сьогодні, матеріал, що не піддається аморфізації під дією радіації [9].

Також розглядається можливість використання матриці на основі кубічного оксиду цирконію для проведення трансмутації довгоживучих радіонуклідів, для отримання менш небезпечних (короткоживучих) продуктів розподілу. На основі оксиду цирконію, у парі з алюміній-магнієвою шпінеллю, також розглядається можливість виготовлення інертної матриці з ядерним паливом з наступним захороненням її без попередньої переробки. Тобто у гранули оксиду цирконію вводять уран, утворюючи, таким чином, твердий розчин  $Zr(U)O_2$ , які, у свою чергу, поміщені в матрицю із  $MgAl_2O_4$ .

З економічної точки зору, також, вигідно розробляти матриці на основі оксиду цирконію, адже в Україні на сьогоднішній день існують, досить великі, запаси цирконієвої руди ( $ZrSiO_4$ ), яку добувають та переробляють у металічний цирконій. Переробка руди у металічний цирконій супроводжується отриманням ряду солей на основі цирконію, зокрема

сульфату цирконію, що економічно вигідно, немає потреби розвивати додаткову галузь по отриманню вихідних сполук із цирконію для подальшого виготовлення матриць на основі кубічного оксиду цирконію.

Звідси і витікає постановка задачі: вивчення еволюції фазового складу сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію та європію під час їх термічного розкладання та синтезу твердого розчину на основі оксиду цирконію для отримання нанорозмірного порошку; дослідження впливу умов спікання (температура) компаундів з нанорозмірних порошоків на характеристики керамічної матриці на основі кубічного оксиду цирконію (уявна та пікнометрична густини, відкрита, закрита та загальна пористості та середній розмір зерен).

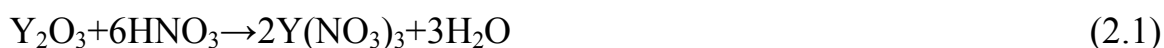
## 2 МЕТОДИКА

### 2.1 Хімічне осадження

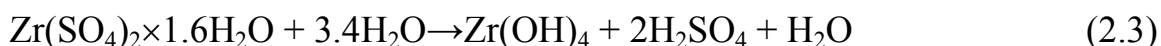
Отримання осадку суміші гідроксидів цирконію, ітрію та європію проводили в два етапи:

- 1) одержання азотнокислих солей з вихідних сполук цирконію, ітрію та європію;
- 2) сумісне хімічне осадження суміші гідроксидів цирконію, ітрію та європію з розчину азотнокислих солей.

Тому що вихідними сполуками, що містять Y і Eu є їхні оксиди ( $Y_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ) то для одержання азотнокислих солей цих елементів досить розчинити їх оксиди в азотній кислоті, відповідно до хімічних реакцій:



Для отримання азотнокислої солі цирконію з сульфату цирконію ( $Zr(SO_4)_2 \times 1.6H_2O$ ) необхідно провести дві хімічні реакції: гідроліз (2.3), з наступним видаленням сірчаної кислоти, побічного продукту реакції методом декантацій, від гідроксиду цирконію, котрий випадає в осад; і безпосередньо, розчинення осаду в азотній кислоті, для одержання азотнокислого цирконію (2.4):



Другим етапом, одержання осадків, є змішування азотнокислих розчинів цирконію, ітрію та європію та їх сумісне осадження аміаком, при цьому спостерігається випадіння в осад гідроксидів цирконію, ітрію й європію. Осад котрий випав у процесі реакції, для видалення побічних продуктів реакції, піддають декільком декантаціям. Отриманий осад просушувався при температурах 30-40°C до повного видалення води. Для руйнування агломератів, що утворилися в порошок, проводився помел порошку в млині на протязі 10 годин з додаванням ацетону.

## 2.2. Термічне розкладання

Для визначення оптимальної температури розкладання, проводився відпал невеликих кількостей порошку (5г), які склалися з гідроксидів, в інтервалі температур  $100^{\circ}\text{C}$  –  $600^{\circ}\text{C}$  з кроком у  $100^{\circ}\text{C}$ . Максимальна температура відпалу ( $600^{\circ}\text{C}$ ) визначалась за температурою розпаду чистих гідроксидів. Так, згідно з [10], найбільш висока температура (приблизно  $550^{\circ}\text{C}$ ) відповідає розпаду гідроксиду європію.

У процесі відпалу направлено на розкладання гідроксидів, проводився контроль падіння маси порошку, що складався із гідроксидів цирконію, ітрію та європію, за допомогою звичайного зважування порошку на електронних вагах кожні 15 хвилин. По закінченню падіння маси, припинення падіння маси відзначалось у тому разі, як що у процесі 45хвилин відпалу маса порошку не змінювалась, відпал припинявся.

Визначення фаз, котрі розпадаються та утворюються у порошок при різних температурах відпалу, проводилось методом рентгенографічного фазового аналізу за стандартною методикою, оцінка розміру о.к.р. проводилась по формулі Сілякова-Шерера [11]. Для більш повного розуміння процесів розкладання гідроксидів та синтезу кубічної модифікації оксиду цирконію використовувався ДТ/ТГ аналіз.

## 2.3 Методика виготовлення зразків

У даній роботі зразками виступали пресовані, а потім відпалені при різних температурах „таблетки” з нанопорошку  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3)$ . Порошок, який складається із оксидів, отриманий шляхом термічного розкладання відповідних гідроксидів цирконію, ітрію та європію перемішаних на молекулярному рівні. Перемішування на молекулярному рівні досяглося шляхом сумісного хімічного осадження відповідних розчинів азотнокислих солей. Сумісне хімічне осадження розглянуто у параграфі 2.1.

2.4 Визначення пікнометричної та уявної густини, загальної, закритої та відкритої пористості зразків

#### 2.4.1. Визначення пікнометричної густини

Для визначення пікнометричної густини зважується на повітрі таблетка ( $m_T$ ), а також таблетка з держателем із мідного дроту ( $m_1 = m_T + m_d$ , де  $m_d$  – маса дроту).

Відкриті пори заповнюються дистильованою водою за стандартною методикою: для цього скляна ємність з підвішеними таблетками розташовується в камері, яку відкачують масляним форвакуумним насосом до тиску  $10^{-1}$  атм. і витримують при даному тиску на протязі 40 хвилин, поки повітря не вийде з пор. Потім склянка заповнюється дистильованою водою, так що б таблетки були цілком під поверхнею води, і робиться напуск повітря, під дією якого пори заповнюються водою.

Після заповнення пір водою робиться зважування таблеток із дротом у воді ( $m_2 = m_T^B + m_d^B$ , де  $m_T^B$  – маса таблетки у воді;  $m_d^B$  – маса дроту у воді).

Пікнометрична густина обчислюється за формулою [12]:

$$\rho_n = m_T / (m_1 - m_2 - A) \quad (2.5)$$

де:  $A = 0,5m_d / \rho_d$ ;

$\rho_d$  – густина мідного дроту.

#### 2.4.2 Визначення удаваної густини

Для визначення удаваної густини, як і для пікнометричної густини, спочатку зважується таблетка на повітрі ( $m_T$ ), потім таблетку з мідним дротом, далі її занурюють у розплавлений парафін і після цього зважують на повітрі ( $m_1 = m_T + m_n + m_{пр}$ , де  $m_{пр}$  – маса парафіну), а потім роблять зважування таблетки (із дротом і парафіном) у воді ( $m_2 = m_T^B + m_d^B + m_{пр}^B$ ).

Удавану густину обчислюється за формулою [12]:

$$\rho_{до} = m_T / (m_1 - m_2 - Y - A) \quad (2.6)$$

де:  $Y = m_{пр} / \rho_{пр}$ ;

$\rho_{пр}$  – густина парафіну.

### 2.4.3 Визначення, закритої, відкритої та загальної пористості

Знаючи пікнометричну, удавану та теоретичну ( $\rho_T$ ) густини розраховується процентний вміст загальної, а також закритої і відкритої пористості:

$$P_{\text{зак}} = (1 - \rho_{\text{п}} / \rho_T) 100\% \quad (2.7)$$

$$P_{\text{від}} = ((\rho_{\text{п}} - \rho_y) / \rho_T) 100\% \quad (2.9)$$

$$P_{\text{заг}} = (1 - \rho_y / \rho_T) 100\% \quad (2.8)$$

де:  $P_{\text{зак}}$ ,  $P_{\text{від}}$  і  $P_{\text{заг}}$  – пористість закрита, загальна і відкрита відповідно.

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{зак}} + P_{\text{від}}$$

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Хімічне осадження

Метою хімічного осадження та термічного розкладання було приготування порошку оксиду цирконію, стабілізованого 10 % ваг. оксиду ітрію та 15 % ваг. оксиду європію, який імітував трансуранові актиноїди. Всі розрахунки проводили з урахуванням того, що вага кінцевого продукту  $ZrO_2(Y_2O_3, Eu_2O_3)$  мала бути 100г. При розрахунку необхідної кількості вихідних реагентів керувалися реакціями термічного розкладання гідрооксидів:



Відповідно реакціям (2.1) і (2.2), наведеним в розділі 2.1, для отримання азотнокислих ітрію й європію відповідно було взято 10 г  $Y_2O_3$  й 25 мл  $HNO_3$ , а також 15 г  $Eu_2O_3$  й 24 мл  $HNO_3$  (кількість кислоти в обох випадках бралось з 10% надлишком). Окисли ітрію та європію розчинялися окремо один від одного невеликими порціями при постійному перемішуванні та нагріванні до повного протікання реакції (під протіканням реакції слід розуміти повне розчинення відповідних окислів з утворенням розчинів лимонного кольору).

Отримання азотнокислого цирконію з вихідної речовини сульфату цирконію ( $Zr(SO_4)_2 \times 1.6H_2O$ ) відповідно реакціям обміну (2.3) і (2.4) проходило у дві стадії: на першій стадії для отримання  $Zr(OH)_4$  в 216мл дистильованої води (дистильовану воду було взято з 25% надлишком) додали 190.3г  $Zr(SO_4)_2 \times 1.6H_2O$ . Після повного протікання реакції гідролізу з випадінням гідрооксиду в осад було проведене декантування останнього для видалення побічного продукту реакції.

Під час декантування в системі постійно перебувало 9.5л дистильованої води. Кількість декантацій контролювалась кислотно-лужним

балансом (рН), так перед першою декантацією рН дорівнювало двом (кисле середовище), а після четвертої декантації підвищився до семи (нейтральне середовище), після чого декантування було припинено.

На другій стадії отримання азотнокислого цирконію, до осаду, що утворився,  $(\text{Zr}(\text{OH})_4)$ , додали 233 мл  $\text{HNO}_3$  (так само як і у попередніх випадках з 10% надлишком). При цьому, як і у попередніх випадках, для повного протікання реакції також необхідно було нагрівання розчину.

На другому етапі, отримання осаду суміші гідроксидів, розчини азотнокислих солей цирконію, ітрію й європію злили в одну посудину, де провели їхнє механічне перемішування. Безпосередньо, перед осадженням розчини азотнокислих солей піддавалися нагріванню (за час між розчиненням й осадженням в охолодженому розчині утворилися кристали азотнокислих солей) до повного розчинення солей, що випали в осад. Отриманий (нагрітий) розчин вилили в посудину, у якій знаходилося 485мл аміаку, який брався з 5% надлишком.

Після протікання реакції отриманий осад декантувався для видалення побічних продуктів реакції. Під час декантування в системі знаходилося 9.5л води. Кількість декантацій контролювалося величиною рН. Так перед першою декантацією рН дорівнював десяти (лужне середовище), а після п'ятої знизився до семи (нейтральне середовище). Після цього декантування було припинено. Отриманий осад сушили при температурі 30-40 °С.

### 3.2 Дослідження термічного розкладання гідроксидів цирконію, ітрію та європію

#### 3.2.1 Термічне розкладання гідроксидів цирконію, ітрію та європію

Як, відзначалось в розділі 2.2, в процесі термічного відпалу, направлено на розкладання гідроксидів, порошку проводилось його зважування, результати якого приведені у таблиці 3.1. Для більш зручного розгляду результатів контролю падіння маси представлено графіки

залежності маси порошку від часу відпалу для кожної температури (рисунок 3.1)

Таблиця 3.1 - Зміна маси суміші гідроксидів цирконію, ітрію та європію при термічному розкладанні під час відпалів

t, хв	Вага порошку, г						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
0	5	5	5	5	5	5	5
15	4,78	4,11	3,87	3,73	3,7	3,7	3,7
30	4,59	3,94	3,81	3,7	3,7	3,7	3,7
45	4,48	3,91	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7
60	4,4	3,9	3,79	3,7	-	-	-
75	4,32	3,85	3,79	-	-	-	-
90	4,29	3,84	3,79	-	-	-	-
105	4,26	3,84	-	-	-	-	-
120	4,25	3,84	-	-	-	-	-
135	4,25	-	-	-	-	-	-
150	4,25	-	-	-	-	-	-

Із рисунку 3.1 видно, що на усіх залежностях можна виділити два фрагменти. Перший фрагмент (низ падаюча крива) відповідає за падіння маси в процесі відпалів. По нахилу перших фрагментів видно що чим вища температура відпалу тим більша швидкість розкладання гідроксидів. Другий фрагмент (прямолинійний) відповідає за величину стабілізації маси. При розгляді цих фрагментів кривих видно, що розклад гідроксидів відбувається до температури відпалу 400°C (включно), після чого падіння маси припиняється і можливо при підвищенні температури відпалу протікають структурні та фазові зміни в порошок.

Порівняно низька температура розкладання гідроксидів Y та Eu, згідно з [10] для гідроксиду ітрію 470°C та 540°C для гідроксиду європію, викликана, можливо, двома факторами: у даному дослідженні використалися нанорозмірні порошки, які є більш активними ніж масивні зразки; другий

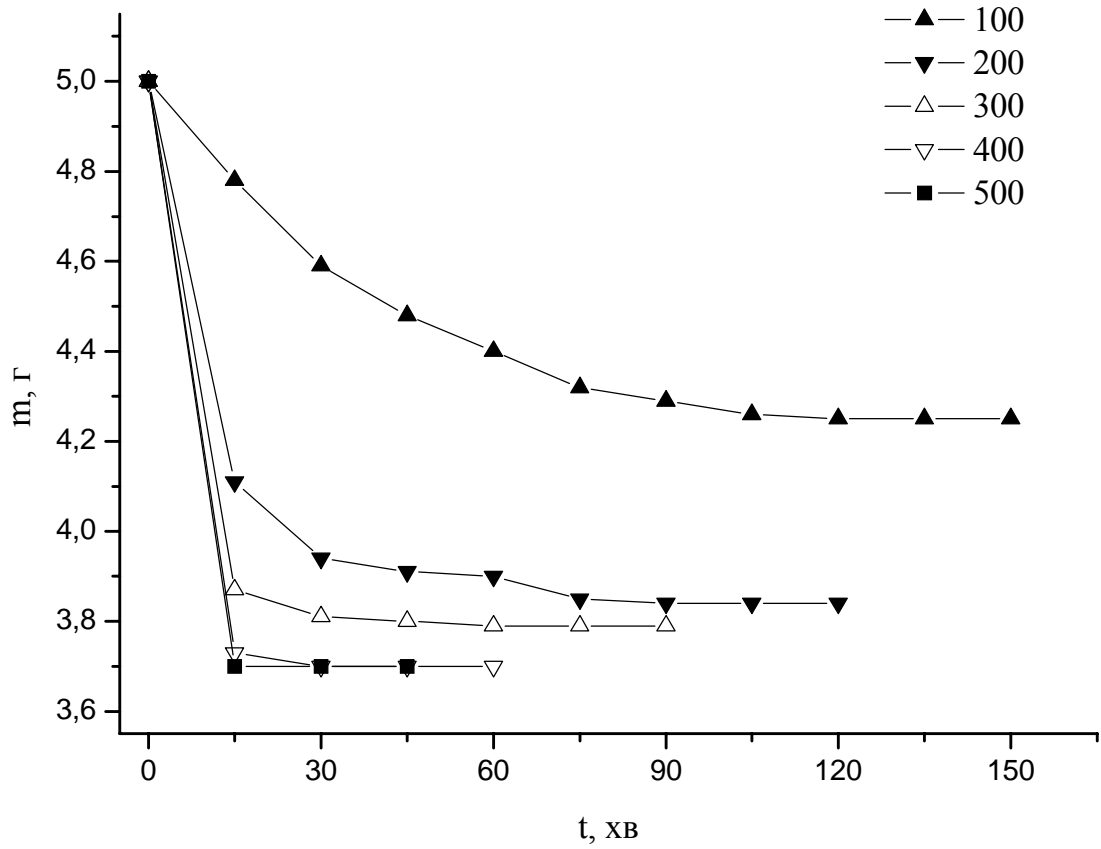


Рисунок 3.1 - Графіки залежності падіння маси порошку при відпалах направлених на термічне розкладання гідроксидів, що знаходяться в системі.

фактор пов'язаний з тим, що термічному розкладанню піддавалася суміш порошків  $Zr(OH)_4$ ,  $Y(OH)_3$  й  $Eu(OH)_3$  перемішаних на молекулярному рівні, причому, із самим більшим вмістом (по масі) гідроксиду цирконію, температура розкладання, якого, найнижча із представленої суміші гідроксидів. Внаслідок чого, розкладаючись гідроксид цирконію може служити каталізатором для початку процесу розкладання інших гідроксидів, або ж перебуваючи в тісному контакті з іншими гідроксидами він, можливо, відбирає групу  $OH^-$ , яку відразу ж і губить.

Із проведеного ДТ/ТГ аналізу, рисунок 3.2 крива ДТА, видно, що розкладання основної кількості гідроксидів, що знаходяться у системі, розпочинається при температурі приблизно  $80^\circ C$  і закінчується при температурі приблизно  $380^\circ C$ . Мінімум, ендотермічний ефект, який припадає на температуру  $180^\circ C$ , відповідає максимальній швидкості розкладання гідроксидів. На кривій ТГ цей екстремум, кривої ДТА, відповідає точці перегину. Таким чином зі зростанням температури до  $180^\circ C$  відбувається збільшення швидкості розкладання гідроксидів, а після проходження точки перегину, на кривій ТГ, відбувається її уповільнення. В інтервалі температур  $380-630^\circ C$  процес розкладання гідроксидів закінчується. Початок кристалізації, згідно кривої ДТА (екзотермічний ефект), відбувається при температурі  $630^\circ C$ .

Таким чином, з аналізу кривих падіння маси та ДТ/ТГ аналізу витікає, що для завершення термічного розкладу суміші гідроксидів необхідно робити відпал при температурі не нижче  $400^\circ C$ .

### 3.2.2 Рентгенографічне дослідження еволюції фазового складу суміші гідроксидів при термічному розкладанні та синтезі

Рентгенодифрактометричне дослідження порошку, який піддали ряду термічних відпалів, спрямованих на розкладання гідроксидів які знаходяться у системі, в діапазоні температур  $100^\circ C - 600^\circ C$  з кроком у  $100^\circ C$ ,

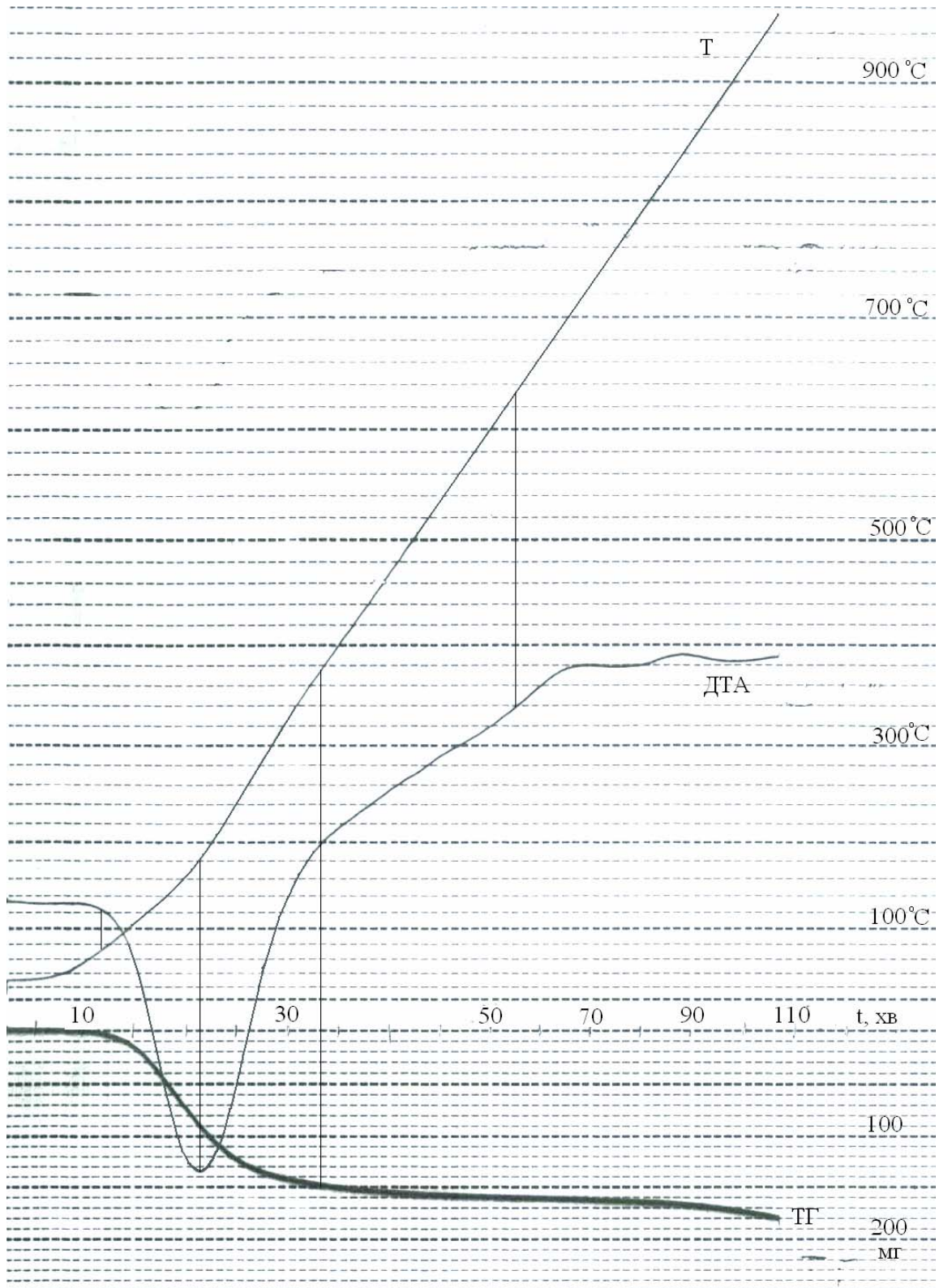


Рисунок 3.2 – Дані диференціального термічного аналізу.

показали, що порошки, даної системи, в інтервалі температур від кімнатних до 500°C являють собою рентгеноаморфні речовини.

Так на дифрактограмі вихідного, безпосередньо осадженого й висушеного, порошку, представленої на рисунку 3.3, чітко виражено гало в кутовому інтервалі кутів  $2\theta$  ( $20^\circ - 38^\circ$ ) з максимумом на  $30^\circ$ , а також слабо виражене гало в інтервалі кутів  $2\theta$  ( $42^\circ - 62^\circ$ ), максимум якого визначити не представляється можливим. Зважаючи на те, що це гало відповідає наявності далекого порядку в аморфній речовині, і практично не несе додаткової інформації при розгляді еволюції системи, то при аналізі дифрактограм це гало розглядатися не буде. Більш ранні дослідження процесів розкладання чистого гідроксиду цирконію [12] показали що дані гало з наявними параметрами й у цих кутових діапазонах відповідають, приблизно, гало чистого гідроксиду цирконію. Це можна пояснити утворенням, свого роду, твердого розчину  $Zr(OH)_4 - Y(OH)_3 - Eu(OH)_3$  на базі гідроксиду цирконію або переважним вмістом гідроксиду цирконію вміст якого в системі більше ніж інших речовин.

Утворення твердого розчину, на базі гідроксиду цирконію, цілком можливо, зважаючи на те, що при одержанні порошку використався метод сумісного хімічного осадження. При проведенні осадження (при якому хімічна реакція протікає з великою швидкістю) існує велика ймовірність того, що молекули або частки гідроксидів ітрію й європію, під час осадження, включені в частках гідроксиду цирконію. Цим можливо пояснити одержання саме такої рентгенографічної картини.

Після відпалу на 100°C спостерігається розвал вихідної речовини на дві фази, про що свідчить появу на дифрактограмі, рисунок 3.4, ще одного гало на малих кутах. Через те, що кутовий діапазон обох гало накладається, то досить складно визначити кутове положення лівої границі одного гало й правої границі іншого. Тому положенням лівої й правої границь буде служити точка перегину гало. Таким чином, одне гало лежить у діапазоні кутів  $2\theta$  ( $17^\circ - 27^\circ$ ) з максимумом на  $23^\circ$  (на дифрактограмі воно позначається



Рисунок 3.3 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від осадженого та висушеного порошку

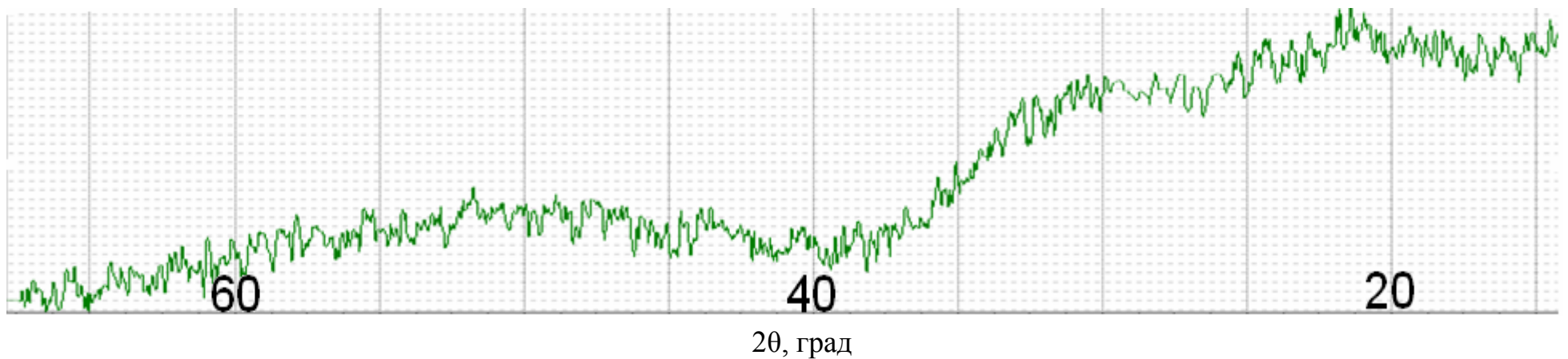


Рисунок 3.4 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі  $100^{\circ}\text{C}$

як I), а інше в кутовому діапазоні кутів  $2\theta$  ( $27^\circ - 36,5^\circ$ ) з максимумом на  $31^\circ$  (на дифрактограмі воно позначається як II).

Гало II, як було зазначено раніше відповідає фазі, що складається, в основному, з гідроксиду цирконію з можливим розчиненням у ньому невеликих кількостей інших речовин, що знаходяться в системі. Найбільш імовірно такою розчиненою речовиною може бути ітрії, який за своїми фізичним параметрам ближче до цирконію ніж європій.

Другою фазою, яка на дифрактограмі представлена у вигляді гало I, можливо, є твердий розчин гідроксидів ітрію та європію, або складний гідроксид на базі ітрію та європію, визначити це точно неможливо, тому що ця фаза, також, є рентгеноаморфною.

Підвищення температури відпалу до  $200^\circ\text{C}$  не приводить до істотних змін дифракційної картини, кутові параметри гало I й II залишаються незмінними, за винятком невеликого зрушення максимуму гало II у бік більших кутів на пів градуса, рисунок 3.5. Треба, також, відзначити, що інтенсивність відбиття гало II знизилася, що може свідчити про розпушення цієї фази або іншими словами можна говорити про початок розкладання гідроксиду цирконію.

Підвищення температури відпалу до  $300^\circ\text{C}$  викликає істотні зміни в системі. По-перше, спостерігається значне падіння маси (рисунок 3.1), у порівнянні з попередніми температурами відпалу; по-друге, спостерігаються явні зміни в дифракційній картині, що добре видно з рисунку 3.6. Точка перегину гало I і гало II змістилася у бік менших кутів на два градуси, і займає, тепер, кутове положення  $25^\circ$ . Також видно різке збільшення інтенсивності гало II без зміни кутового положення максимуму.

При розгляді гало II видно, що воно більш витягнуте в сторону більших кутів  $2\theta$  (щодо максимуму) ніж при зменшенні кута  $2\theta$  (також щодо максимуму), така форма гало згідно [12] відповідає рентгеноаморфному оксиду цирконію. Так само обґрунтуванням того, що при даній температурі відпалу гідроксид цирконію розкладається до відповідного оксиду, є те, що



Рисунок 3.5 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі 200°C.



Рисунок 3.6 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі 300°C.

в сполуці  $Zr(OH)_4$  основним розсіювачем рентгенівського випромінювання є цирконій, атоми якого є найважчими в даній сполуці. У зв'язку з тим, що зйомка всіх зразків проводилася в однакових умовах (розмір рентгенівського пучка, що формують щілини 1 й 2, а, отже, і області з яких приходила інформація, а також прийомні щілини були постійні), то зважаючи на те, що гідрооксид є менш щільним по цирконію ніж оксид, то у випадку гідрооксиду цирконію у відбитті приймає менша кількість атомів цирконію, ніж у випадку оксиду цирконію, що й проявляється в різниці інтенсивностей гало, на дифрактограмі, при зйомці оксиду й гідрооксиду цирконію, що спостерігається при розгляді рисунків 3.5 й 3.6.

У відношенні гало I на дифрактограмі, порошку відпаленого при температурі  $300^\circ$ , не спостерігається яких не будь змін крім обговореної вище зміни положення точки перегину гало I і гало II.

При температурі відпалу  $400^\circ$ , як відзначалося в параграфі 3.2.1 згідно із кривими падіння маси, відбувається повне розкладання всіх гідрооксидів з яких складалася система. На дифрактограмі (рисунок 3.7) це проявляється в збільшенні інтенсивності гало I (у порівнянні з попереднім відпалом) і зсувом максимуму відбиття гало I у бік менших кутів на один градус, у такий спосіб максимум інтенсивності відбиття даного гало приходиться на кут  $2\theta$  рівним  $21,5^\circ$ . Збільшення інтенсивності відбиття й зсув максимуму відбиття гало I приводить до того, що за формою це гало нагадує гало II, яке відповідає рентгеноаморфній фазі оксиду, що переважно складається з оксиду цирконію, на підставі цього можна припустити, що і фаза I також представляє собою якийсь оксид.

Необхідно відзначити, що розкладання гідрооксидів до відповідних оксидів відбувається в аморфному стані без кристалізації останніх і підвищення температури відпалу до  $500^\circ$ , як видно з рисунка 3.8, не викликає кристалізацію, а лиш призводить до більш впорядкованого стану, про що свідчить більш яскраве вираження максимуму обох гало. Лише підвищення температури відпалу до  $600^\circ\text{C}$  стимулює початок процесу кристалізації. На



Рисунок 3.7 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі 400°C.



Рисунок 3.8 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі 500°C.

фоні гало II, а також на фоні гало розташованого на більших кутах (рисунок 3.9) спостерігається поява піків відбиття, які відповідають кубічній модифікації оксиду цирконію. Кутове положення піків відбиття, а також міжплощинні відстані разом з табличними даними (Powder Diffraction File) цих параметрів відбиття кубічної модифікації оксиду цирконію приведені в таблиці 3.2. Вони підтверджують кристалізацію саме кубічної модифікації оксиду цирконію. Порівнюючи табличні й експериментально отримані параметри оксиду цирконію, видно, що решітка оксиду, який кристалізувався, розтягнута. Про це свідчить зсув піків відбиття у бік малих кутів.

Таблиця 3.2 - Параметри кубічного оксиду цирконію (відпал 600°C)

hkl	Експериментальні		Табличні	
	2 $\theta$ , град	d, Å	2 $\theta$ , град	d, Å
111	30,266	2,950	30,509	2,93
220	50,532	1,804	50,686	1,801
311	59,574	1,550	60,337	1,534

Таким чином звідси витікає: або в аморфному стані, як передбачалося раніше, частина атомів ітрію та, можливо, Європію заміщує атоми цирконію, або ж, дифузія атомів ітрію та, можливо, Європію відбувається під час кристалізації, що приводить до кристалізації саме кубічної в нашому випадку, а не моноклінної (природної) модифікації оксиду цирконію.

Враховуючи те, що максимально обрана температура відпалу (600°C) приводить тільки до часткової кристалізації порошку, що не дозволяє з'ясувати зв'язані чи ні атоми імітатора у матричному матеріалі, було проведено додатковий відпал при більш високій температурі. Так повне протікання процесу кристалізації, як це видно з рисунка 3.10, відбувається при температурі відпалу 700°C, при цьому, як ми вже відзначали раніше, кристалізується саме кубічна модифікація стабілізованого оксиду цирконію параметри піків, якої приведено в таблиці 3.3 разом з табличними даними цих параметрів.



Рисунок 3.9 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі 600°C.

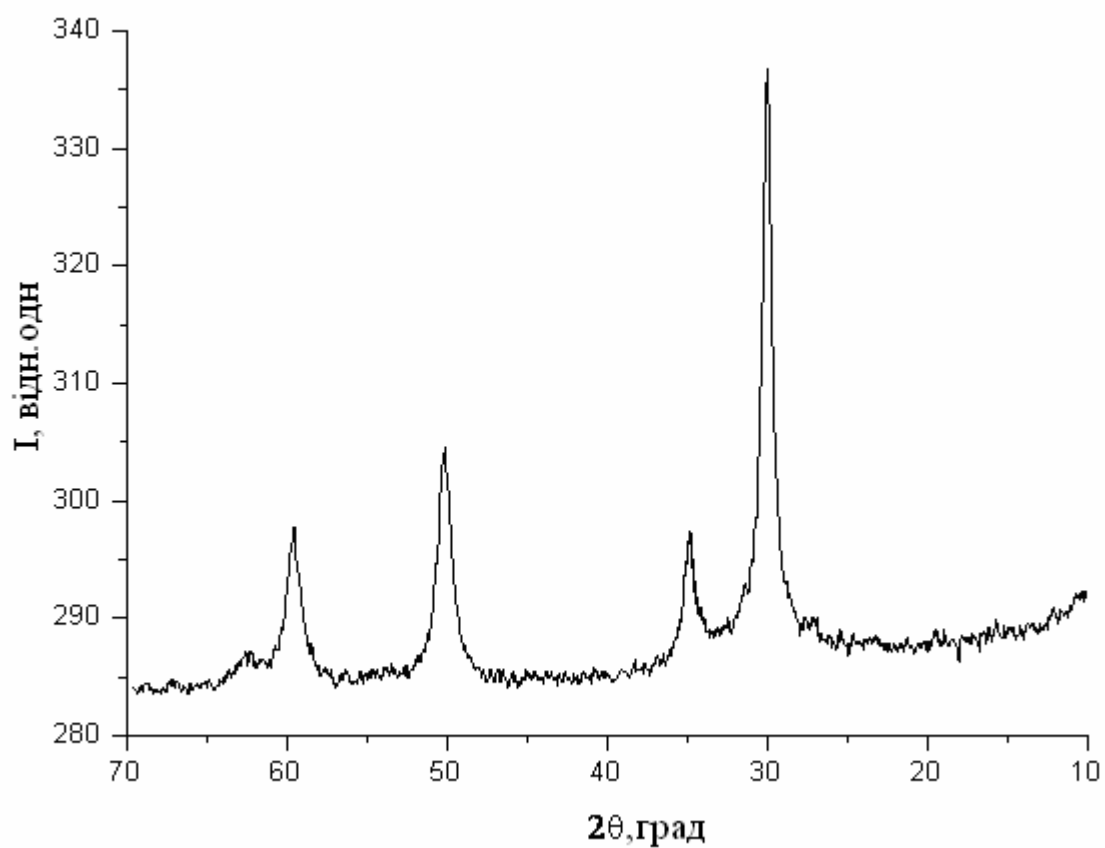


Рисунок 3.10 – Рентгенодифрактометрична картина отримана від порошку, який пройшов термічну обробку при температурі 700°C

Таблиця 3.3 - Параметри кубічного оксиду цирконію (відпал 700°C)

hkl	Експериментальні		Табличні	
	2 $\theta$ , град	d, Å	2 $\theta$ , град	d, Å
111	29,976	2,978	30,509	2,93
200	34,855	2,572	35,164	2,55
220	50,118	1,818	50,643	1,801
311	59,546	1,551	60,283	1,534
222	62,601	1,482	63,154	1,471

Як видно з дифрактограми, оксид цирконію кристалізується вміщує у себе всі оксиди, що перебувають, у системі. Іншими словами під час кристалізації, або можливо раніше, відбувається дифузія ітрію та європію в оксид цирконію, утворюючи твердий розчин на базі оксиду цирконію, про що свідчить кристалізація лише однієї фази. З таблиці 3.3, порівнюючи міжплощинні відстані видно, що міжплощинні відстані збільшені в порівнянні з табличними даними. Збільшення міжплощинних відстаней викликано проникненням у решітку оксиду цирконію атомів європію, які більші атомів основного матеріалу.

3.3 Дослідження впливу температури спікання зразків на структуру характеристики керамічної матриці на основі кубічного оксиду цирконію

3.3.1 Рентгенографічне дослідження зразків, які пройшли термічну обробку

Для виявлення можливих структурних та фазових змін у зразках в процесі високотемпературних відпалів (700°-1400°C) було проведено додаткове рентгенографічне дослідження зразків. Повторне рентгенографічне дослідження показало, що на всьому температурному інтервалі відпалів, направлених на спікання зразків, фазовий та структурний склад зразків не змінюється, що добре видно із рисунків 3.11 – 3.18.

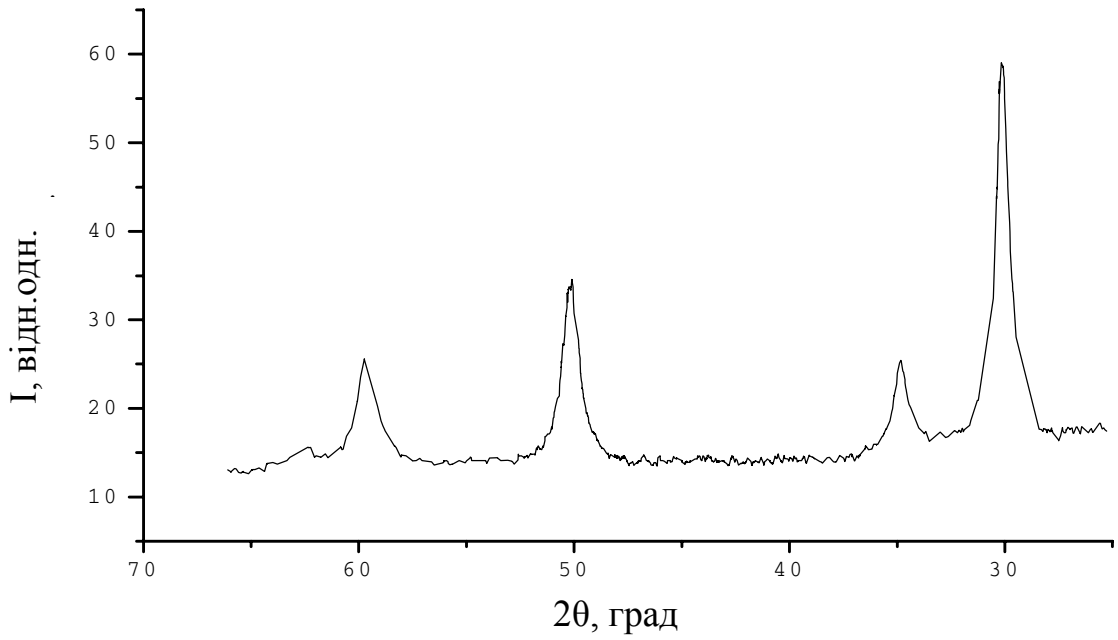


Рисунок 3.11 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 700°C на протязі однієї години.

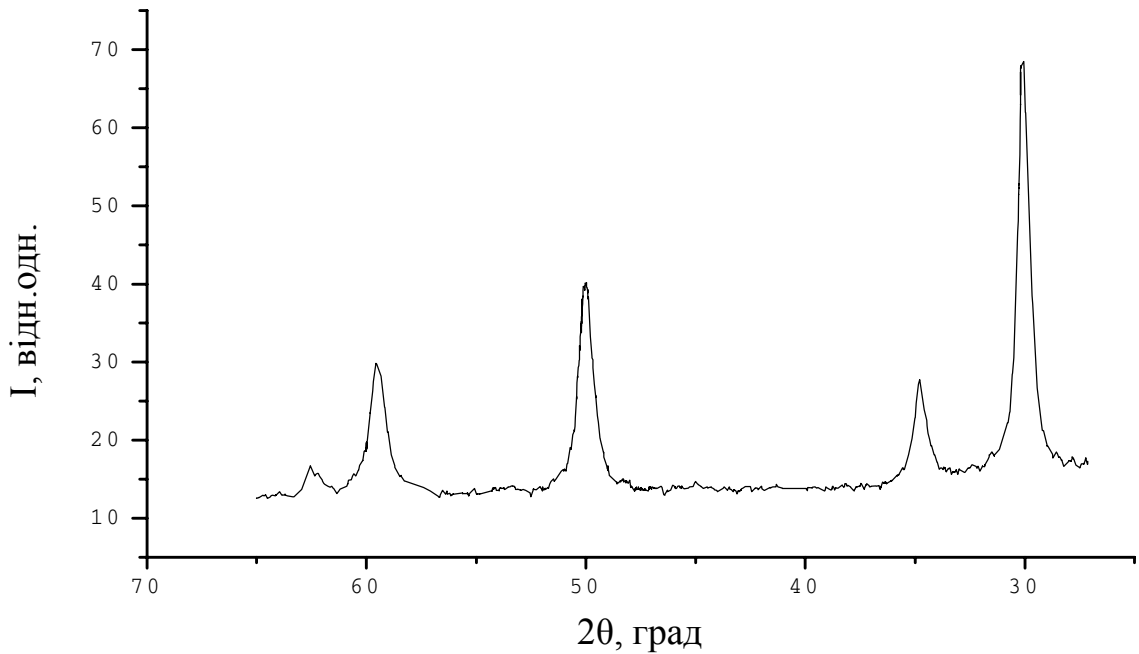


Рисунок 3.12 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 800°C на протязі однієї години.

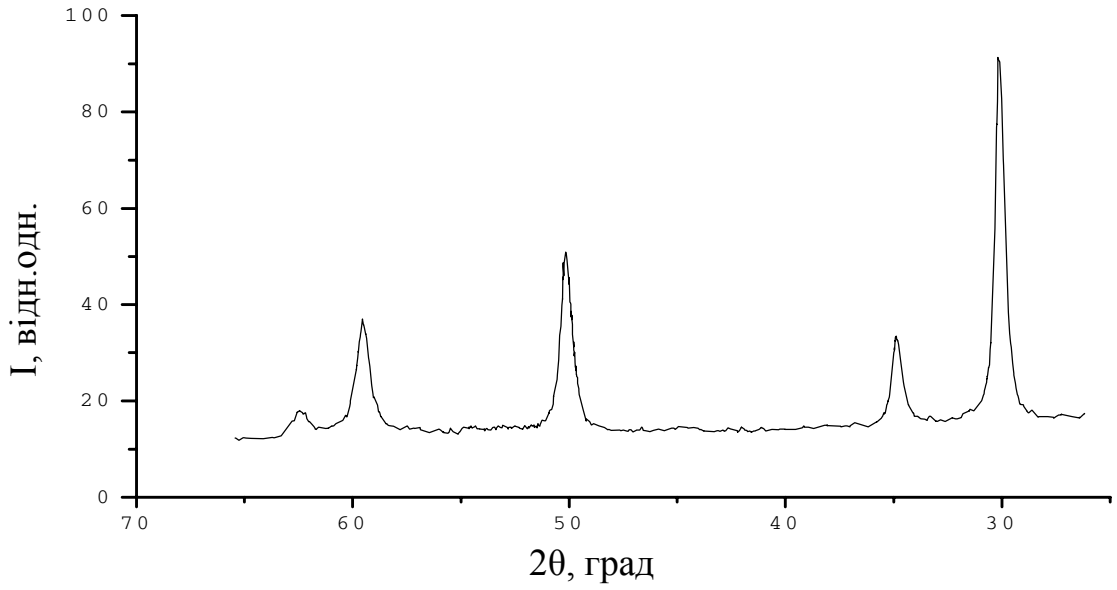


Рисунок 3.13 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 900°C на протязі однієї години.

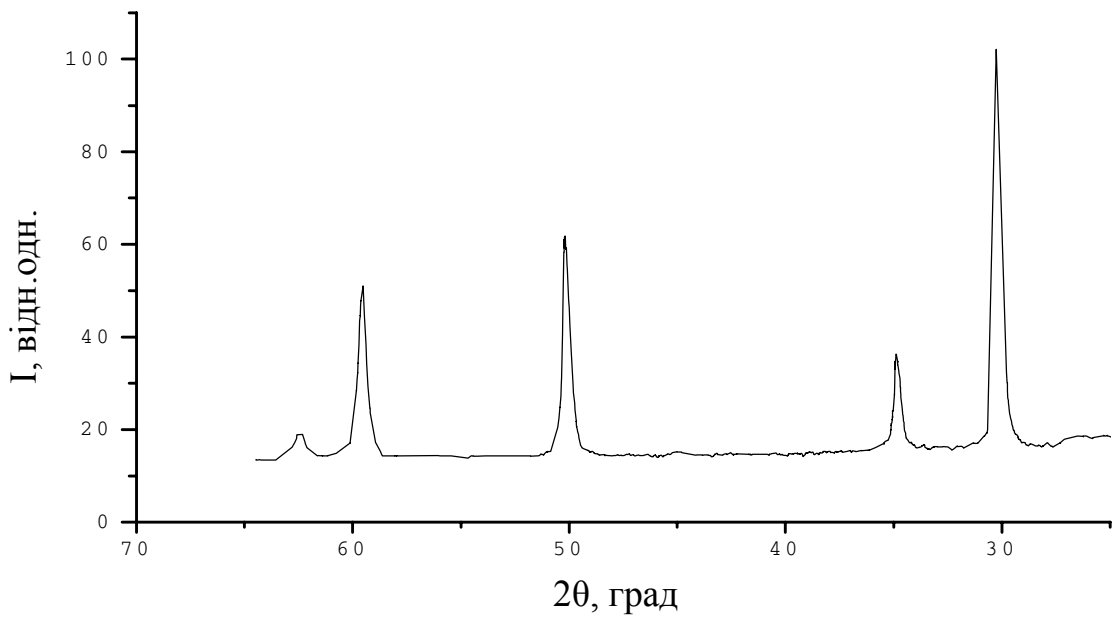


Рисунок 3.14 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 1000°C на протязі однієї години.

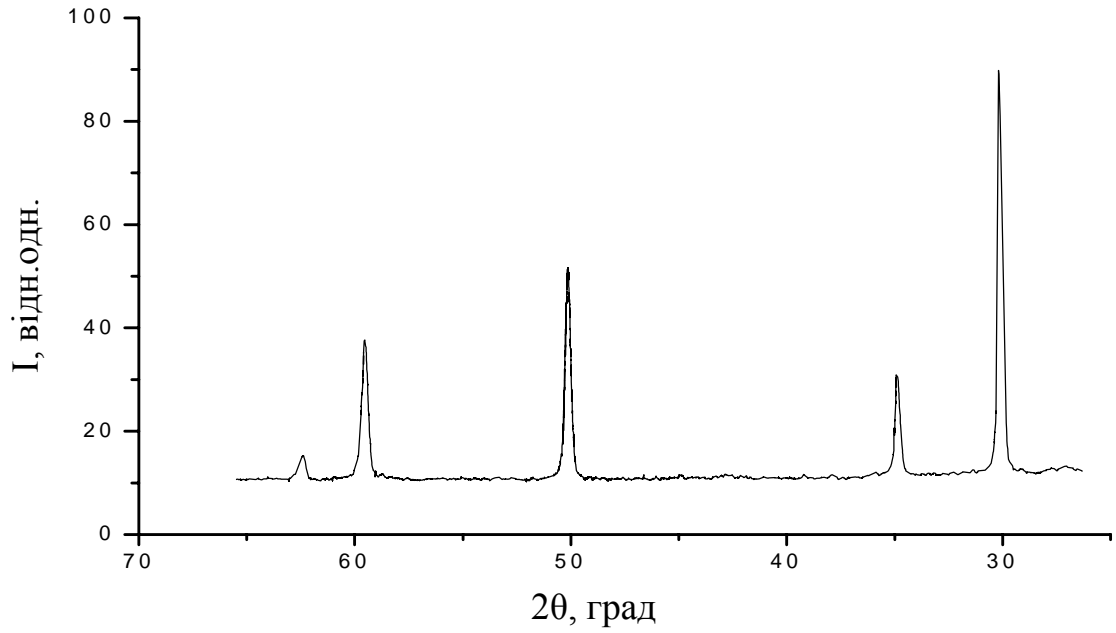


Рисунок 3.15 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 1100°C на протязі однієї години.

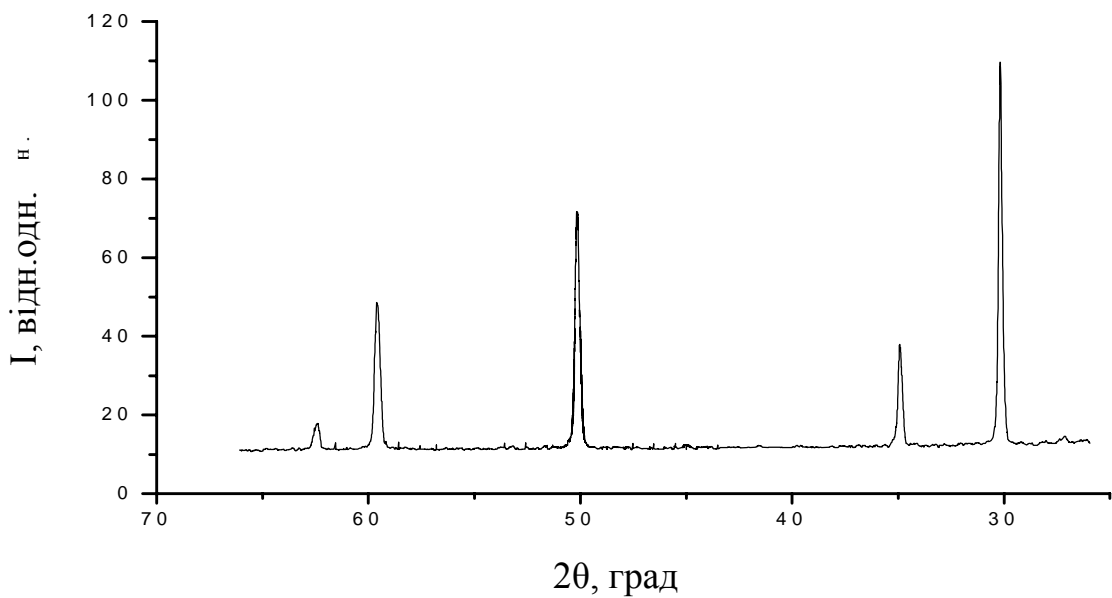


Рисунок 3.16 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 1200°C на протязі однієї години.

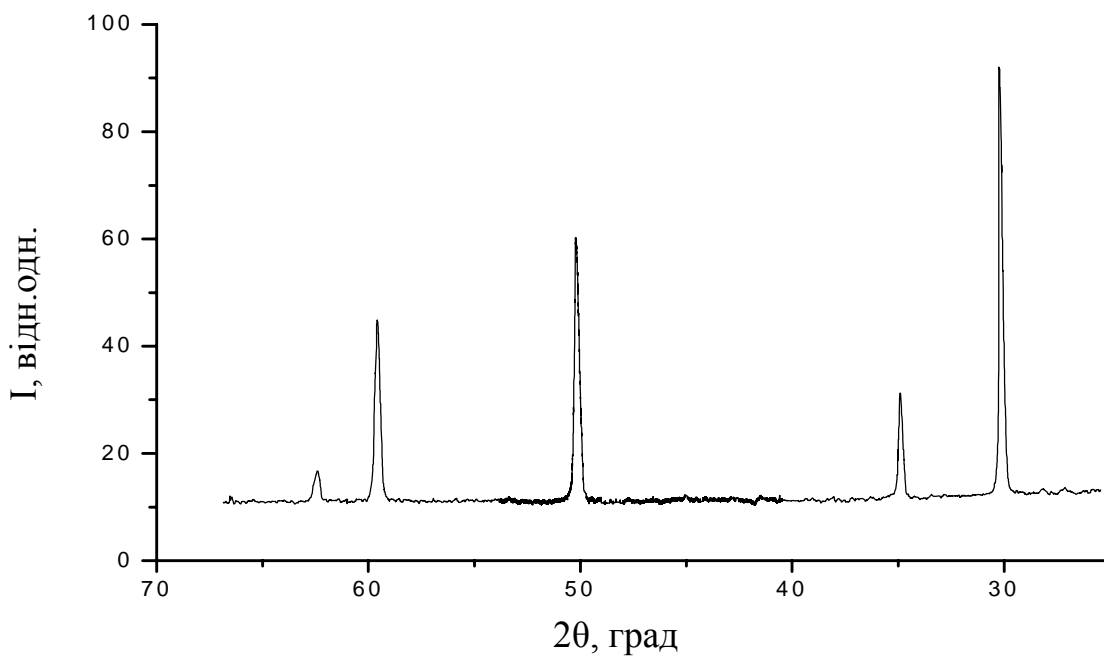


Рисунок 3.17 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 1300°C на протязі однієї години.

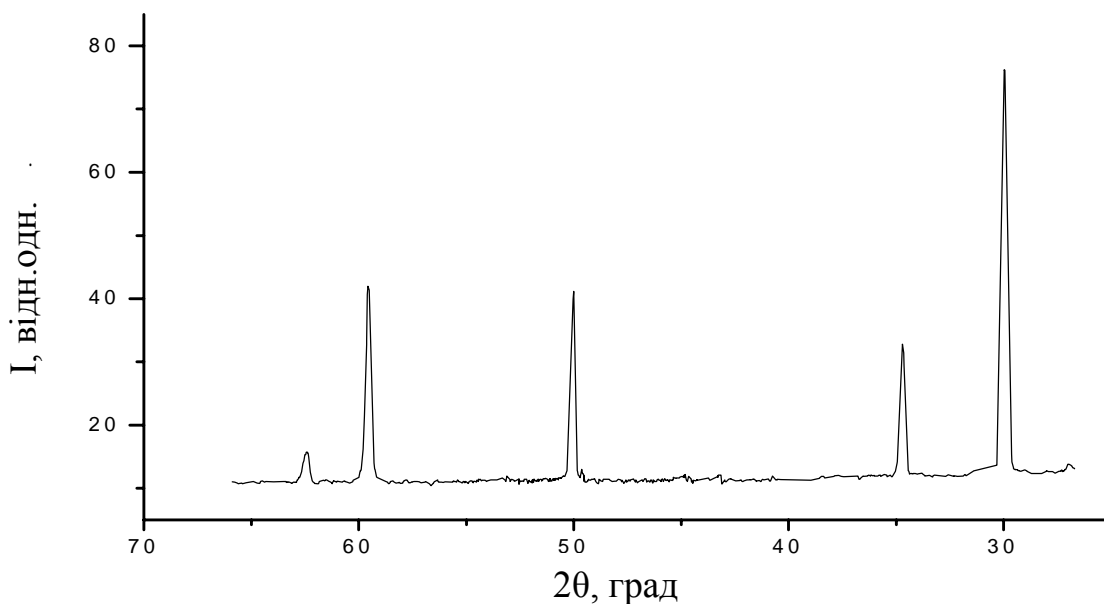


Рисунок 3.18 – Дифрактограма отримана від зразка, що спікався при температурі 1400°C на протязі однієї години.

При розгляді дифрактограм видно, що чим вища температура відпалу тим менша ширина ліній на половині висоти, звідси, таким чином, випливає те, що на ширину дифракційних ліній, окрім інструментального ефектів, впливають і інші ефекти, зокрема розміри областей когерентного розсіювання (вплив мікронапружень у даному випадку виключено, адже нагрівались та охолоджувались зразки разом з піччю). Знаючи ширину ліній, яке визвано інструментальними ефектами, можна оцінити за формулою Силякова-Шерера [11] розміри областей когерентного розсіювання. Така оцінка розмірів показала, що в процесі відпалів, при термічному розкладанні гідроксидів (температура відпалу  $700^{\circ}\text{C}$ ), утворюється порошок з середнім розміром частинок приблизно 10нм. Проведена оцінка розмірів часток, при спіканні зразків на протязі однієї години при кожній температурі відпалу, показала, що середній розмір часток при температурі відпалу  $700^{\circ}\text{C}$  приблизно 15-20нм. З ростом температури відпалу розмір часток збільшується до 200нм (температура відпалу  $1100^{\circ}\text{C}$ ), а при температурі відпалу більш ніж  $1200^{\circ}\text{C}$  таку оцінку провести не можливо адже неможливо виявити вплив розміру часток на ширину ліній. Графічно розмір зерен представлено на рисунку 3.19 на якому пунктирною лінією зображено можливе збільшення зерен.

### 3.3.2 Теоретичне визначення рентгенівської густини твердого розчину $\text{Zr}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3)$ .

Рентгенівська густина [14,15] матеріалу визначається як відношення суми мас атомів, що приходяться на одну комірку до об'єму елементарної комірки. Припускаючи, що під час відпалу утворився твердий розчин заміщення, тобто атоми цирконію заміщаються частково атомами ітрію й європію, а також їхнього рівномірного розподілу в об'ємі, формулу твердого розчину можна записати як  $\text{Zr}_x(\text{Y}_y, \text{Eu}_z)\text{O}_2$ , де  $x$ ,  $y$  і  $z$  частина маси кожного атома металу яка приходиться на один вузол елементарної комірки.

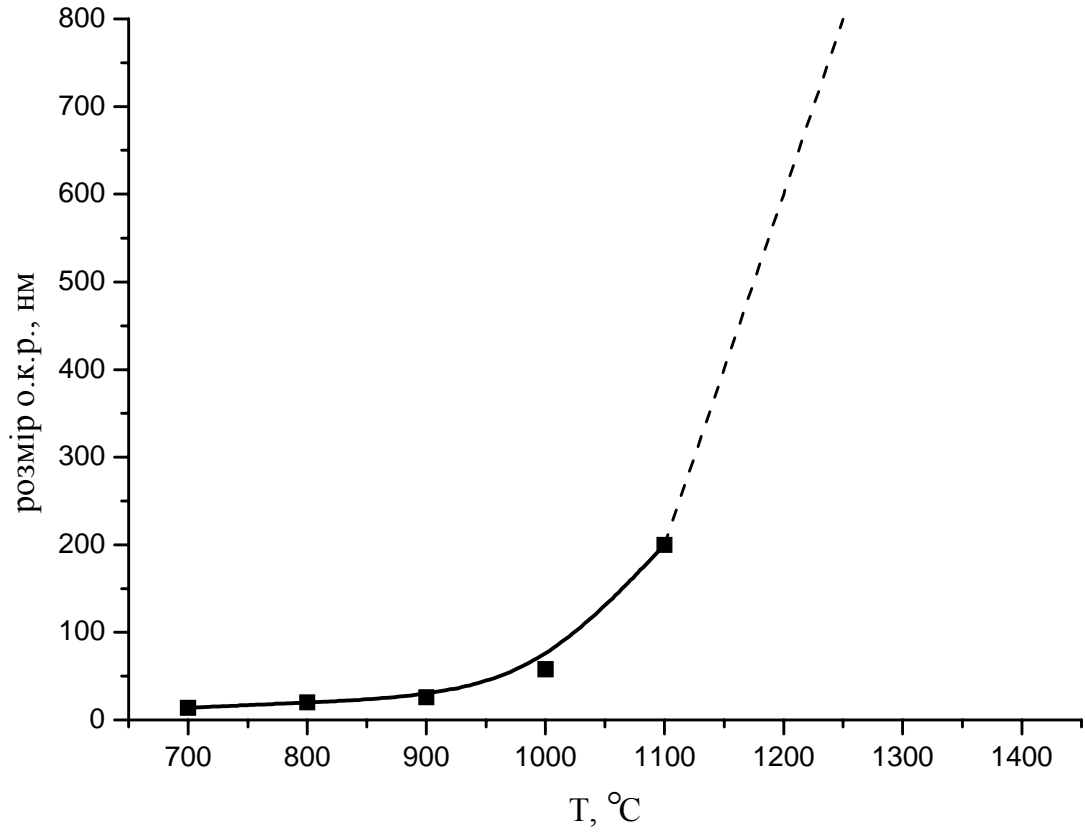


Рисунок 3.19 – Графік оцінки росту о.к.р. з ростом температури відпалу зразків.

Зважаючи на те, що сума цих часток дорівнює одиниці, то параметри  $x$ ,  $y$  і  $z$  являють собою імовірність перебування того або іншого атома у вузлі елементарної комірки.

Для визначення  $x$ ,  $y$  і  $z$  скористаємося рівняннями реакції утворення оксидів із простих речовин:



а також знанням ваги оксидів, що утворилися. Знаючи вагу кожного оксиду, а також відносної молекулярної маси простих речовин (дані по яких приведені в періодичній таблиці Д.І. Менделєєва) можна визначити кількість молів оксидів, що утворилися. Склавши пропорцію з урахуванням рівнянь (3.4), (3.5) та (3.6) можна визначити кількість молів кожного металу, що знаходиться у системі, потім, знаючи це, визначається частка кожного металу у твердому розчині. Провівши такі обчислення, було визначено, що  $x=0,778$ ,  $y=0,113$ , і  $z=0,109$ , таким чином, формула твердого розчину здобуває вид  $\text{Zr}_{0,778}(\text{Y}_{0,113}, \text{Eu}_{0,109})\text{O}_2$ . Обчисливши молекулярну масу твердого розчину з урахуванням визначених індексів, і помноживши її на значення маси однієї атомної одиниці маси, визначили, що вага «вузла» елементарної комірки дорівнює  $215,1 \cdot 10^{-24}$  г.

Відповідно до закону загасання (індекси площин, що приймають участь у відбитті, які приведено в таблиці ), що кристалізувався оксид, який має кубічну гранецентрировану решітку, у якій на одну елементарну комірку приходить чотири вузли. У такий спосіб вага одного елементарної комірки дорівнює  $860,4 \cdot 10^{-24}$  г.

Знаючи вагу елементарної комірки, і її об'єм було розраховано теоретичну густину, яка дорівнює  $6,34 \text{ г/см}^3$ , і яка використовувалася при визначенні пористості зразків.

### 3.3.3 Характеристики керамічної матриці на основі оксиду цирконію

У даній роботі визначали такі основні характеристики керамічної матриці як: удавана та пікнометрична густини, загальна, відкрита та закрита пористості.

Результати визначення удаваної та пікнометричної густин приведені у таблиці 3.4, також ці дані приведені, разом із теоретично визначеною густиною, на рисунку 3.20.

Таблиця 3.4 - Результати визначення удаваної та пікнометричної густин

Т, °С	Р, г/см <sup>3</sup>	
	Удавана	пікнометрична
700	3,12	5,46
800	3,11	5,18
900	3,59	5,78
1000	3,36	5,83
1100	4,57	6,03
1200	5,36	6,06
1300	5,73	5,71
1400	5,88	5,85

Із рисунка 3.20 видно, що величина визначених густин менша ніж теоретично визначена на усьому інтервалі температур відпалу. При збільшенні температури відпалу спостерігається збільшення густин, і при температурах відпалу 1300°С та 1400°С значення удаваної та пікнометричної густин збігаються, що є признакою закриття відкритої пористості. Результати розрахунку останньої приведено в таблиці 3.5.

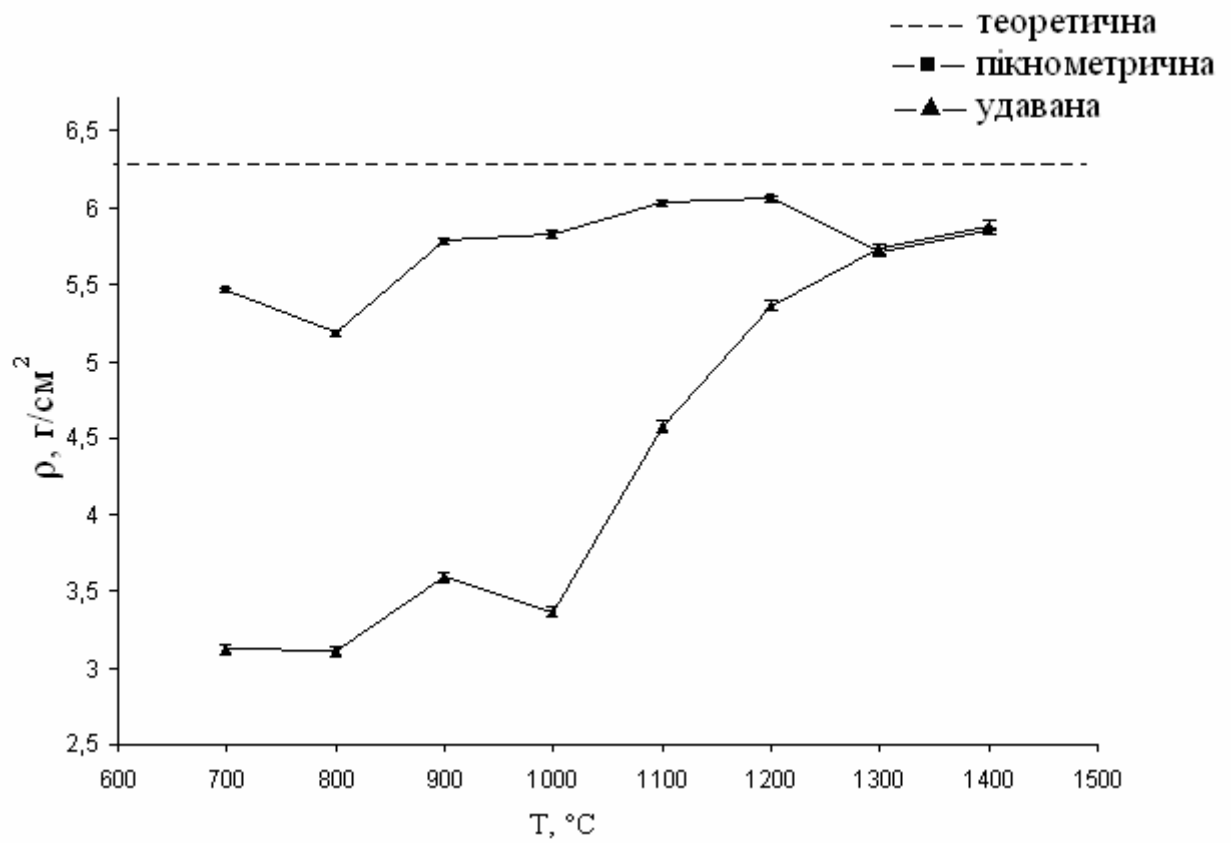


Рисунок 3.20 - Графік залежності пікнометричної та удаваної густин зразків залежно від температури відпалу.

Таблиця 3.5 - результати розрахунку загальної, закритої та відкритої пористості зразків

T, °C	пористість, %		
	загальна	закрита	відкрита
700	50	37	13
800	50	33	18
900	43	35	8
1000	46	39	7
1100	27	23	4
1200	15	11	4
1300	9	0	9
1400	6	0	6

Із рисунку 3.21, на якому графічно представлено результати таблиці 3.5, видно, що з ростом температури відпалу загальна пористість зразків зменшується, що свідчить про спікання зразків. При температурах відпалу 1300°C закриваються усі наскрізні пори, величини загальної та закритої пористостей зрівнюються і в подальшому зменшуються разом. Збільшення закритої пористості, зменшені відкритої пористості, при температурі відпалу 800°C, при незмінній загальній пористості, свідчить про закриття деяких наскрізних пор. Подальший ріст кількості відкритої пористості, до температури відпалу 1000°C, на фоні загальної пористості свідчить про запікання закритих пор, що ми і спостерігаємо на рисунку 3.21. При подальшому підвищенні температури спікання кількість відкритої та закритої пористості, за виключенням оговореного вище скачка закритої пористості при відпалі на 1300°C, зменшується. Судячи із нахилу кривих закритої та загальної пористостей витікає, що в першу чергу спікаються наскрізні пори, а потім закриті.

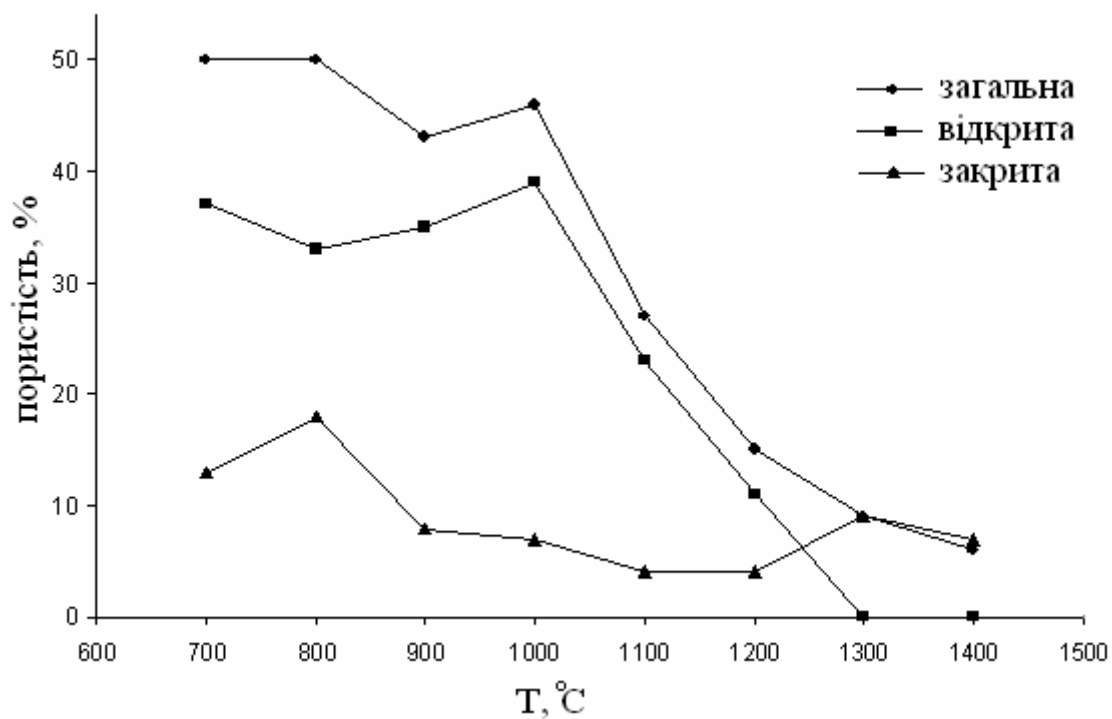


Рисунок 3.21 - Графік залежності кількості пористості зразків залежно від температури відпалу.

## ВИСНОВКИ

1. В процесі сумісного хімічного осадження, при отриманні розчинів азотно-кислих солей цирконію, ітрію та європію кількість утвореної води в процесі протікання реакції недостатня для розчинення цих солей. Для виключення можливості виділення на стінках хімічного посуду вище означених солей отриманий розчин слід підігрівати.
2. Під час сумісного хімічного осадження утворюється рентгеноаморфний осад, який складається із суміші гідроксидів цирконію, ітрію та європію. Розклад гідроксидів до відповідних оксидів, згідно з кривими падіння маси та ДТА, відбувається при температурі відпалу 400°C, яка нижче ніж температури розкладання чистих гідроксидів цирконію, ітрію та європію. Температура при якій проходить розкладання гідроксидів недостатня для протікання кристалізації цих оксидів.
3. Початок кристалізації суміші оксидів розпочинається при температурі відпалу 600°C і повністю протікає при температурі відпалу 700°C з кристалізацією кубічного оксиду цирконію, який включає у себе ітрій та європій, що відображається у збільшенні періоду решітки до 5,14 Å. Розмір часток, що кристалізувались приблизно 10нм.
4. Рентгенівська дифракція зразків відпалених при температурах 700°C - 1400°C на протязі однієї години, при кожній температурі, показала, що на усьому інтервалі температур відпалу зберігається кубічна модифікація оксиду цирконію з включеними у її матрицю ітрію та європію. Під час відпалів спостерігається збільшення розміру зерен від 15-20нм, при температурі відпалу 700°C, до 200нм, при температурі відпалу 1100°C.
5. Теоретичний розрахунок густини твердого розчину в припущенні того, що утворюється ідеальний твердий розчин заміщення з рівномірним розподіленням в об'ємі атомів примісу, у даному випадку ітрію та європію, показав, що густина такого розчину дорівнює 6,34г/см<sup>3</sup>.

6. Визначні експериментальним шляхом пікнометрична та удавана густини численно менші ніж теоретично визначена і з ростом температури вони збільшуються і при температурах відпалу 1300°C та 1400°C зрівнюються не досягаючи значення теоретично визначеної густини.
7. Під дією температур відпалів кількість відкритої та закритої пористості зменшується, якщо не брати до уваги деяких виявлених ефектів, і при температурі відпалу 1300°C уся пористість переходить у закрити. Ріст відкритої пористості на фоні загальної пористості, в інтервалі температур 800°C - 1000°C, свідчить про спікання закритих пор.
8. Показано, що методом сумісного осадження, із розчинів азотнокислих солей, гідрооксидів, їх термічного розкладу та подальшого спікання компаундів з нанопорошку відповідних оксидів, отримано керамічну матрицю на основі кубічного оксиду цирконію для ізоляції радіонуклідів трансуранових елементів – високоактивних відходів атомної енергетики.
9. Розділ охорони праці виконаний для етапу проведення структурного дослідження на рентгенівській установці. Чітке дотримання нормативних параметрів, запропонованих в роботі, створить безпечні умови роботи дослідника. Внаслідок експлуатації лабораторного обладнання забруднення атмосфери не відбувається, тому що викиду шкідливих речовин у навколишнє середовище немає.
10. У економічній частині представлена методика розрахунку кошторису витрат на проведення дипломної роботи. Основні елементи кошторису витрат: фонд оплати праці, амортизаційні відрахування, витрати на матеріали та електроенергію, а також накладні витрати. Загальна сума витрат становить 7679,44 грн.
11. У випадку вибуху ємності з зрідженим пропаном масою 30 тонн у зоні, в якій знаходиться об'єкт, величина надлишкового тиску ударної повітряної хвилі не перебільшуватиме 25,7 кПа, що може призвести до виходу з ладу вимірювальної апаратури, невеликому руйнуванню будівлі та незначних пошкодженням інших елементів, що знаходяться у будівлі.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Громов Б. В., Савельева В. И., Шевченко В. Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. Никифоров Ф.С., Кулиниченко В.В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
4. Кесслер Г. Ядерная энергетика. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1986.
5. Меркушин А.О. Получение химически устойчивых матриц для иммобилизации актиноидной фракции ВАО: Дис... Канд. химических наук.- Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2003.
6. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стёкла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999.
7. Розробка методів створення скло- та нанокерамічних радіаційно- та корозійностійких бар'єрних матеріалів для капсулювання РАВ. / Національний науковий центр "ХФТІ"; Керівники С.В. Габелков, С.Ю. Саєнко. №ДР 080901UP0009; Інв. № 3519. – Харків, 2005. -67 с.
8. Shiratori T., Yamashita T., Ohmichi T. et al. Preparation of rock-like oxide fuels for the irradiation test in the Japan Research Reactor No.3 // Journal of Nuclear Materials.-1999.- №274.-P.40-46.
9. Gong W.L., Lutze W., Ewing R.C. Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste // Journal of Nuclear Materials.-2000.- №277.-P.239-249.
10. Чалый В.П. Гидроокиси металлов, закономерности образования, состав, структура и свойства. К.: Наукова думка, 1972.
11. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия.- М.: Metallurgy, 1982.
12. ГОСТ №20018-74. Определение плотностей пористых объектов.
13. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. Фазовые превращения при

- нанокристаллизации аморфного оксида циркония // ВАНТ .- 2004.-Т85.- №3.- С 116-120.
14. Горелик С.С., Скаков Ю.А, Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ.- М.: МИСИС,1994.
  15. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1979.
  16. Закон України про охорону праці від 21.11.02 р.
  17. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. СН 245-71.-М.:Стройиздат., 1972.- с.92.
  18. ГОСТ 12.1.003 -74\* ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.-Введ.01.01.76.
  19. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Введ. 01.01.89.
  20. СНиП 2.04.05-91. Нормы проектирования. Отопление, вентиляция и кондиционирование.-М.:Стройиздат.,1992.- с.64.
  21. СНиП II-4-79.Естественное и искусственное освещение. Нормы проектирования.-М.:Стройиздат.,1980.
  22. ГОСТ 12.1.003-83\* ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.- Введ. 01.07.84.
  23. ГОСТ 12.1.012-90 ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования.- Введ. 01.07.91.
  24. Норми радіаційної безпеки НРБУ-97. –К:1997.
  25. СН 2152-80. Санитарно- гигиенические нормы допустимых уровней ионизации воздуха производственных и общественных зданий. Утверж. Министерством здравоохранения СССР 12.02.80.
  26. ГОСТ 12.2.018-76 ССБР.Аппараты рентгеновские. Общие требования безопасности.- Введ.01.01.77.
  27. ПУЭ-87. Правила устройства электроустановок.-М.: Энергоатом издат. 1987.-698с.
  28. ГОСТ 14255-69.Аппараты электрические напряжением до 1000 В.

- Оболочки. Степени защиты (СТ СЭВ 778-78). Введено 01.01.70.
29. ГОСТ 14254-96. Изделия электротехнические. Оболочки. Степени защиты. Обозначения. Методы испытания. Введено 01.01.97.
30. ГОСТ 12.1.030-81\* ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.- Введ.01.01.82.
31. ОНТП 24-86. Определение категорий зданий и сооружений по взрывопожарной и пожарной опасности.-М.:Стройиздат.,1987.
32. ДБН В.1.1.7 – 02. Захист від пожежі: Пожежна безпека об'єктів будівництва. – К.2003, - 41с.
33. СНиП 2.09.02-85. Производственные здания промышленных предприятий. Нормы проектирования.–М.: Стройиздат., 1986.
34. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ\*. Пожарная безопасность. Общие требования.- Введ.01.07.92.
35. РД 34.21.122-87. Инструкция по устройству молниезащиты зданий и сооружений.-М.: Энергоатомиздат., 1988.
36. Кременчутская Л.А. Методические указания по выполнению курсовых и дипломных работ для студентов ФТ-факультета.- Харьков: НТУ"ХПИ",2001.
37. Аتماжитов М.П., Сазонов В.И. Методические указания к практическим занятиям „Оценка устойчивости объектов и их элементов в чрезвычайных ситуациях” по курсу „Безопасность жизнедеятельности”.- Харьков:ХПИ., 1992.-с.49.
38. Стеблюк М.І. Цивільна оборона.- К.: Урожай., 1994.-с.356.
39. Шубин Е.П. Гражданская оборона.- М.:Просвещение., 1991.-с.223.