

Литература

1. *Химия и технология редких и рассеянных элементов* Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая Школа, 1976. 398 с.
2. *Дедов Н.В. и др.* Стабилизация высокотемпературной модификации диоксида циркония // *Стекло и керамика*. 1991. №9. С.22.
3. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1985. Т.5.
4. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. – М.: Химия, 1980. 456с.
5. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972.
6. *Гузеев В.В., Дьяченко А.Н., Жиганов А.Н., Лавренко П.И.* Патент РФ «Способ получения микроволокон диоксида циркония» Приоритетный номер 2000127372/12 (029109) от 01.11.2000г.

УДК 661.48.546.16

КЕРАМИКА ИЗ МИКРОВОЛОКОН ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК UO_2

В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко, Л.Р. Иванова, К.Ю. Вергазов

Томский политехнический университет

Работа посвящена разработке технологии изготовления керамических изделий из диоксида циркония, применяемых при высокотемпературном спекании таблеток диоксида урана. Диоксид циркония обладает свойствами, позволяющими использовать сделанные из него керамические изделия в высокотемпературных процессах спекания. Керамика из диоксида циркония отмывается в кислых растворах от примесей урана и способна выдерживать длительное время температуры до $1800^{\circ}C$ с сохранением своих физико-механических свойств. По разработанной методике были приготовлены образцы керамических лодочек, прошедших испытание в промышленных условиях.

Технология производства топливных таблеток включает множество технологических операций, основные из которых: измельчение диоксида урана и гомогенизация его со связующим, прессование таблеток, сушка и спекание, многостадийный контроль качества.

Наиболее дорогостоящей и наукоёмкой стадией является процесс спекания спрессованных таблеток в водородной среде. Вследствие высоких температур и температурных градиентов возникают трудности в подборе жаростойких материалов [1,2]. Дорогостоящими расходными материалами в аппаратном оформлении процесса спекания являются футеровка печи и поддоны под таблетки.

В настоящее время используются молибденовые поддоны. Молибден способен выдерживать высокие температуры и температурные градиенты, но, несмотря на это, имеет ряд недостатков. Молибден в среде водорода охрупчивается и через несколько термоциклов происходит изменение формы и механическое разрушение поддона. Вторым недостатком молибденовых поддонов является накопление на поверхности и в порах оксидов урана. Загрязнение ураном затрудняют утилизацию и переработку молибденового лома классическими методами [3].

Перспективной альтернативой молибдену можно предложить керамику из ZrO_2 . Диоксид циркония является одним из наиболее жаростойких материалов, подобно молибдену он выдерживает высокие температуры, но при этом не происходит его охрупчивание [4]. Очистка керамики из диоксида циркония от загрязнений урана так же является решаемой задачей. Соединения урана выщелачиваются разбавленными минеральными кислотами, которые не действуют на диоксид циркония. Привлекательным свойством керамики из диоксида циркония является её дешевизна. Если стоимость молибденового поддона составляет около 6000\$, то стоимость

такого же керамического поддона из диоксида циркония не будет превышать 100\$. При этом будет значительно увеличен срок службы изделия, также существуют способы безопасной и дешевой дезактивации и переработки отработанного диоксида циркония. Внедрение циркониевой керамики не только снизит себестоимость производства топливных таблеток, но и обеспечит высокую стабильность производства в виду наличия в Томской области крупнейших месторождений Туганского циркона [5].

По разработанной методике из оксихлорида циркония был получен порошок микроволокон диоксида циркония. Были найдены условия, при которых нитевидная форма оксихлорида циркония не разрушалась и после прокаливания стало возможным получить кристаллы оксида циркония игольчатой формы. Именно микроволокнистая или игольчатая структура исходного порошка позволяет осуществить прочное сцепление между частицами в керамическом изделии. На рис. 1 приведены сравнительные фотографии микроволокон диоксида циркония, полученного через стадию прокаливания оксихлорида циркония (слева) и сферических частиц диоксида циркония полученного плазменным методом (справа). Изготовление керамических изделий из плазмохимического порошка требует предварительной его обработки в шаровых мельницах до разрушения сферической формы, что приводит к загрязнению диоксида циркония материалом шаров. Стадия помола требует организации отдельной технологической линии пылеулавливания.

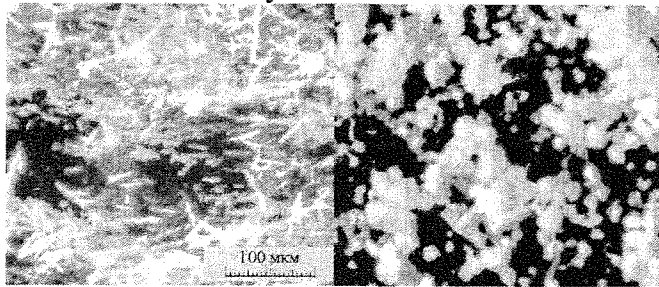


Рис. 1. Микрофотографии волокон (слева) и плазмохимических сферических частиц (справа) диоксида циркония

Микроволокна диоксида циркония не требуют предварительной обработки и были непосредственно использованы для изготовления керамических изделий. Полученные микроволокна диоксида циркония были использованы для изготовления лодочек спекания и элементов футеровки печи, которые изготавливались по трём методикам: прессование, фильтрационное осаждение и шликерное литьё. В первом случае возможно производство керамических поддонов для высокотемпературных водородных печей, плотность керамики достигает $5-6 \text{ г/см}^3$, волокнистая структура значительно повышает модуль упругости готового керамического изделия. Вторым методом – фильтрационное осаждение – позволяет производить керамические материалы из оксида циркония с плотностью $1-2 \text{ г/см}^3$, которые могут заменить дорогостоящие футеровочные материалы из вспененной керамики. Метод шликерного литья наиболее дешёвый. Его недостатком являются небольшие отклонения в размерах готовых изделий, но поскольку в рассматриваемом производстве к точности размеров не предъявляется высоких требований, метод шликерного литья вполне может быть применён для изготовления поддонов или лодочек.

1. Метод прессования

Приготовленные волокна диоксида циркония смешивались с насыщенным раствором нитрата иттрия в количестве $5\% \text{ Y}_2\text{O}_3$. Приготовленная паста высушивалась в течение суток в сушильном шкафу, затем прокаливалась в муфельной печи до

температуры 800°C. Прокаливание проводилось для разложения нитрата иттрия до оксида Y_2O_3 . В итоге была получена смесь следующего состава:

- ZrO_2 - 95% - микроволокна;
- Y_2O_3 - 5% - стабилизирующая добавка.

Перед прессованием готового изделия в рабочую смесь добавляется связующее – 3%-й раствор поливинилового спирта из расчёта 1 мл_{пвс}/г_{порошка}.

Полученная масса выкладывалась в пресс-форму и прессовалась под давлением 100 МПа или в пересчёте на удельную поверхность 800-1000 кг/см². После извлечения из матрицы готовые изделия (лодочки) сушились в течение 3 часов при температуре 90°C. Нагрев высушенных лодочек в муфельной печи проводился со скоростью 15 град/мин до температуры 900°C для выгорания поливинилового спирта. После обжига лодочки очищались от возможных примесей железа промыванием в 30% растворе соляной кислоты в течение 30 минут. Далее изделия спекались в вакууме при температуре 1700°C в течение 3 часов.

В результате проделанных операций были получены лабораторные варианты лодочек пригодных для высокотемпературного водородного спекания таблеток диоксида урана.

Волокнистая структура керамики повышает модуль упругости, что позволяет использовать её при больших градиентах температуры. Значительно возрастает количество термоциклов без изменения структуры изделия, что ведёт к увеличению сроков службы.

2. Метод фильтрационного осаждения

Второй важной задачей в технологии высокотемпературного спекания является разработка материалов футеровки водородных печей. Футеровка печи является расходным материалом и после нескольких термоциклов требует замены. Отечественная промышленность выпускает материалы из высокопористой циркониевой керамики. Технология вспенивания и спекания такой керамики весьма трудоёмка и дорога, изделия после нескольких десятков термоциклов выкрашиваются и требуют замены, что значительно сказывается на себестоимости уранового продукта.

В результате проделанной работы был предложен новый метод изготовления пористой керамической структуры методом фильтрационного осаждения.

Суть метода заключается в кристаллизации раствора оксихлорида циркония высаливанием соляной кислотой непосредственно в изложнице. В лабораторном варианте была выточена фильтр-матрица из фторопласта-4, на дно и стенки фильтра-матрицы помещалась фильтровальная бумага.

В матрицу заливался насыщенный раствор оксихлорида циркония и добавлялся раствор соляной кислоты. В результате высаливания раствор закристаллизовывался. Остатки влаги удалялись вакуумным насосом. После откачивания влаги в матрице оставалась пористая кристаллическая форма, состоящая из переплетённых волокон оксихлорида циркония, полностью повторяющая форму матрицы. Таким методом возможно изготовление как футеровочных кирпичей, так и сложных геометрических форм (лодочек или поддонов).

Извлеченные из матрицы изделия подвергались сушке при температуре 50°C в течение 12 часов, прокаливанию в муфельной печи при температуре 600°C 3 часа. После прокаливания в муфельной печи изделие пропитывалось насыщенным раствором нитрата иттрия, снова высушивалось и прокаливалось при тех же для перехода нитрата иттрия в форму оксида. Завершающей стадией являлось спекание в вакуумной печи.

Готовое изделие из спечённого диоксида циркония имело большую пористость и плотность $1,5 \text{ г/см}^3$, в то время как изделие из прессованного диоксида циркония имеет плотность до 5 г/см^3 . Важно отметить значительное упрощение технологии производства керамических изделий описанным методом. В предложенной методике отсутствуют операции вспенивания или прессования, которые являются наиболее трудоёмкими и требуют дорогостоящего оборудования.

3. Метод шликерного литья

Из строительного гипса отливались шликерные формы двух типов рис. 2:

1. Форма-матрица для заливки шликера внутрь (слева);
2. Форма-пуансон для обмакивания её в шликер (справа).

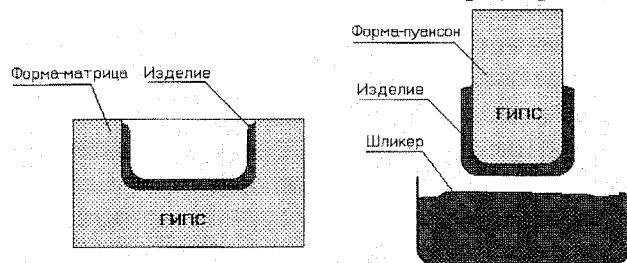


Рис. 2. Шликерные формы

Недостатком формы-матрицы является шероховатость внутренней поверхности готового изделия и некоторая сложность в процессе удаления излишков шликера из формы. Недостатком формы-пуансона является высокие требования к качеству шликера из-за возможного растрескивания изделия в процессе сушки.

После проведения серии экспериментов с двумя видами гипсовых форм, можно рекомендовать к использованию форму-матрицу. Несмотря на более сложную и многостадийную технологию шликерного литья с использованием формы-матрицы, готовые изделия отличаются лучшим качеством, также отсутствуют трудности с извлечением обезвоженного изделия из формы.

Методика приготовления шликера.

1. Готовится навеска микроволокон диоксида циркония массой 100 грамм.
2. Готовится навеска шестиводного нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 17г. При пересчёте молекулярной массы оксида иттрия в нитрат иттрия получается, что 100г $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует 29,5г Y_2O_3 . Для стабилизации диоксида циркония количество оксида иттрия в нём должно быть в пределах 1-5%. С учётом некоторой потери иттрия с раствором в гипсовую форму, содержание иттрия в шликере в пересчёте на оксид принимает 5%, что соответствует 17г $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Готовится гель гидроксида циркония. 100мл раствора оксихлорида циркония концентрацией 200г/л нейтрализуется аммиаком.
4. Навеска нитрата иттрия перемешивается с навеской микроволокон диоксида циркония. Полученная смесь засыпается в гель гидроксида циркония.
5. После перемешивания шликер вакууммируется в течение 30 минут для удаления растворённых газов.
6. Для стабилизации свойств готовый шликер оставляется на сутки.

После выстаивания шликер заливается в предварительно высушенную форму и в течение 1-2 минуты происходит осаждение оксида циркония на стенках гипсовой формы. Толщина осаждённого слоя шликера составляет 3-4 мм. Оставшийся шликер сливается. Усадка изделия от стенок гипсовой формы составляет 0,5-1 мм за

время 5 минут. Через 10 минут готовое изделие легко извлекается из гипсовой формы.

Извлечённое из формы изделие последовательно подвергается операциям сушки, отжига и спекания. Сушка ведётся при температуре 50-60 °С в течение 12ч. В процессе сушки происходит медленная полная потеря влаги.

После сушки необходимо провести отжиг изделия. В процессе отжига происходит разложение нитрата иттрия до оксида иттрия и разложение гидроксида циркония до диоксида циркония. На этом этапе происходит выделение газообразных продуктов – оксидов азота, влаги. Также могут выделяться незначительные количества продуктов распада хлорида аммония. При проведении операции отжига необходимо организовать сдувку отходящих газов. Отжиг проводится при температуре 900°С в течение 6 ч, причём поднимать и снижать температуру необходимо со скоростью не более 15 град/мин.

Заключительным этапом обработки керамики является стадия спекания. Спекание проводилось в шахтной вакуумной печи в течение 3ч при температуре 1700°С. Нагревание и охлаждение, также как и в стадии отжига, необходимо проводить со скоростью не более 15 град/мин. В процессе спекания необходимо снизить скорость нагрева печи в интервале температур 800-1100 °С, в этом интервале происходит фазовый переход моноклинной формы диоксида циркония в тетрагональную и наоборот. При фазовом переходе изменяется плотность материала – соответственно объём изделия с возможным его растрескиванием. Температурная карта процесса спекания приведена на рис. 3.

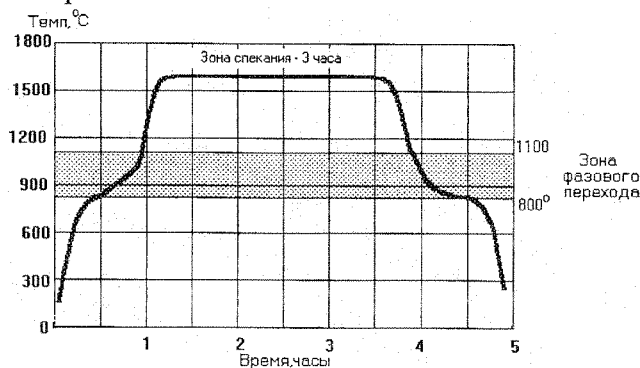


Рис. 3. Температурная карта процесса спекания

В результате были получены готовые керамические изделия в виде лодочек или тиглей (рис. 4).

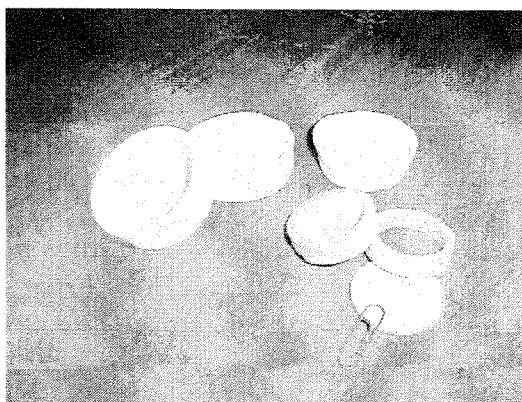


Рис. 4. Спечённые керамические изделия (лабораторные лодочки) из диоксида циркония

Литература

1. Стрелов К.К. Теоретические основы производства огнеупорных материалов. – М.: 1985.
2. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: 1978.
3. Коровин С.Е. и др. //Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. Т.2. – М.: МИСИС, 1999.
4. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: 1984.
5. Рихванов Л.П., Кропатин С.С., Бабенко С.А. и др. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно – Сибирского региона. – Кемерово.: 2001.
6. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988.

УДК 661.48.546.16

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко, В.Н. Гришков*

Томский политехнический университет,

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*

В работе приведены исследования реакции взаимодействия тетрафторида кремния с диоксидом циркония. Предложен механизм реакции, описаны некоторые стороны термодинамики и кинетики процесса. По результатам исследований, предложен вариант технологической схемы процесса комплексной утилизации тетрафторида кремния и отработанного диоксида циркония с получением циркона и тетрафторида циркония.

В настоящее время на многих промышленных предприятиях стоит задача утилизации тетрафторида кремния. Часто это соединение является побочным продуктом при производстве суперфосфатов, алюминия и фтористого водорода [1]. Обычно утилизация SiF_4 включает стадию гидролиза с последующей переработкой H_2SiF_6 и SiO_2 [2].

В ходе исследования некоторых физико-химических свойств SiF_4 было обнаружено, что этот газ является хорошим селективным фторирующим агентом. В частности была изучена реакция взаимодействия тетрафторида кремния с диоксидом циркония.

Переработка отработанного диоксида циркония затруднена вследствие его малой химической активности. Керамический ZrO_2 не растворяется в чистых минеральных кислотах, хотя медленно реагирует со смесью серной и фтороводородной кислот. Обычно для переработки отходов ZrO_2 необходимо применять высокотемпературные методы сплавления с оксидами или гидроксидами щелочноземельных металлов[3].

Из литературных источников [4] известна реакция взаимодействия тетрафторида кремния с диоксидом циркония. Данные по исследованиям этой реакции в литературе не приводятся, и технологического применения она не имеет. Детальное исследование взаимодействия SiF_4 и ZrO_2 позволит разработать технологию утилизации тетрафторида кремния и переработки диоксида циркония.

Количественные исследования этой реакции проводились на лабораторной установке рис. 1, которая состоит из колбы для синтеза фторида кремния с обогревом. Синтез SiF_4 происходит в результате взаимодействия серной кислоты с фторидом магния и оксидом кремния. Фторид магния и оксид кремния взяты в стехиометрическом количестве, серная кислота бралась с избытком 50%.