

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

СЕМЕНОВ АНДРЕЙ ОЛЕГОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
АКТИНОИДНОЙ ФРАКЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМИНАТА НЕОДИМА МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА**

Специальность 1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
О.Ю. Долматов

ТОМСК 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 Матричные материалы, предназначенные для иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов: свойства, синтез, применение....	13
1.1 Постановка проблемы, состояние проблем в РФ	13
1.2 Источники ВАО	15
1.3 Существующие методы обращения с РАО и ВАО	17
1.3.1 Цементирование и битумирование	22
1.3.2 Остекловывание	23
1.4 Перспективные технологии обращения с РАО.....	28
1.4.1 Эпоксидные компаунды	28
1.4.2 Кальцинирование	29
1.4.3 Минеральная керамика	31
1.5 Методы получения матричных материалов	35
1.5.1 Золь-гель процесс	35
1.5.2 Спекание.....	36
1.5.3 Плавильные технологии получения матриц для актиноидных отходов	38
1.5.3.1 Индукционная плавка в холодном тигле	39
1.5.3.2 Микроволновое плавление	43
1.5.3.3 Плазменное плавление.....	44
1.5.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	45
1.6 Выводы по главе.....	47
Глава 2 Характеристика исходных материалов, методы исследования и техника эксперимента, методология работы	48
2.1 Характеристика исходных материалов	48

2.2 Оборудование и режимы СВ-синтеза матричного материала на основе алюмината неодима.....	49
2.3 Методы исследования свойств матричных материалов на основе NdAlO_3 , полученных в режиме СВС	51
2.3.1 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	52
2.3.2 Методика определения площади удельной поверхности	54
2.3.3 Методика рентгенофазового анализа.....	56
2.3.4 Определение прочности образцов	59
2.3.5 Определение гидролитической стабильности.....	59
2.3.6 Определение влияния дозовых нагрузок на изменение характеристик матричного материала	61
2.4. Методология работы	62
2.5 Выводы по главе.....	64
Глава 3 Основы технологии получения матричного материала на основе перовскита методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	65
3.1 Теоретический анализ возможности синтеза материала в режиме технологического горения.....	65
3.1.1 Термодинамический расчет синтеза алюмината неодима из оксидов	65
3.1.2 Обоснование применимости СВС-реакций для синтеза NdAlO_3	70
3.1.3 Критерии осуществления СВС-реакций.....	72
3.1.4 Разработка методики расчета принципиальной возможности горения системы при ее разбавлении, базирующийся на адиабатической температуре горения.....	73
3.1.5 Принцип расчета теоретической возможности процесса горения системы при ее разбавлении системой $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	75
3.1.6 Термодинамический анализ протекания СВС-реакций	76

3.2 Экспериментальное получение перовскитоподобной керамики на основе алюмината неодима методом СВС	86
3.2.1 Влияние плотности исходной системы и степени разбавления на синтез матричного материала в режиме СВС	86
3.2.2 Влияние температуры предварительного подогрева образцов на синтез матричного материала на основе алюмината неодима	96
3.3 Получение иммобилизационного материала на основе алюмината неодима методом СВС	98
3.4 Выводы по главе	101
Глава 4 Исследование физико-механических и физико-химических свойств матричного материала на основе NdAlO_3	103
4.1 Определение гидролитической устойчивости и физико-механических характеристик матричных элементов	103
4.2 Влияние дозовых нагрузок на процессы гидролитической стабильности, изменения механических и структурных характеристик матричного материала	108
4.3 Выводы по главе	117
Выводы	119
Список используемой источников	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Активное развитие ядерных программ приводит к накоплению все возрастающих объемов радиоактивных отходов (РАО). Необходимость изоляции наиболее долгоживущих и биологически опасных нуклидов от окружающей среды в течение длительного времени и стремление сократить срок обслуживания мест хранения приводят к неизбежности разработок инновационных технологий и современных материалов, предназначенных для иммобилизации РАО и последующего хранения в течение всего времени, требуемого для снижения их активности до приемлемых уровней.

Согласно МАГАТЭ, жидкие высокоактивные отходы (ВАО), содержащие актиноидные фракции отработанного ядерного топлива, подлежат переводу в химически- и радиационно-устойчивые формы, сохраняющие свою стабильность на протяжении всего времени хранения. Применяющиеся в настоящее время технологии отверждения РАО очень разнообразны: остекловывание, цементирование, битумирование, компактирование. Каждая технология имеет ряд преимуществ и недостатков, используется для разных видов отходов, различается по физико-химическим параметрам процесса, техническому оформлению и включает различные материалы (или их соотношение) в зависимости от вида процесса.

На данном этапе развития науки наиболее часто используемой технологией утилизации РАО является остекловывание радионуклидов в алюминофосфатные или боросиликатные стекла. Между тем, стекловидные матричные материалы не являются идеальными с точки зрения знаний о сроках и условиях хранения композитов с радиоактивными материалами. Боросиликатные и фосфатные стекла не могут гарантировать устойчивость и надежность сохранения ВАО в течение

нескольких тысяч лет ввиду их недостаточной химической устойчивости и склонности к спонтанной кристаллизации при повышенных температурах.

Альтернативным материалом для иммобилизационных матриц могут являться кристаллические матрицы, природные аналоги которых просуществовали в изменяющихся естественных условиях в течение длительных периодов времени, доказав тем самым свою долговременную геологическую стабильность. Такие минералы-компаунды способны на протяжении длительного периода надежно удерживать в себе высокоактивные фракции радиоактивных отходов. Однако развитие данных способов обращения затруднено ввиду отсутствия промышленных технологий изготовления, а существующие способы получения, такие как индукционная плавка, плазменное и микроволновое плавление или спекание, сопровождаются сложными технологическими процессами получения и высокими энергетическими затратами. К одному из альтернативных методов получения материалов для иммобилизации радиоактивных отходов относят самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), преимуществом которого является возможность получения материалов с заранее заданными свойствами и высокой чистотой конечного продукта, низкое энергопотребление и возможность управления процессом на всех этапах синтеза.

Исходя из этого, актуальным направлением является исследование теплофизических процессов горения таких матричных систем, позволяющих получить уникальный материал, способный иммобилизовать актиноидную фракцию радиоактивных отходов. В качестве имитатора радиоактивных отходов в работе используется оксид неодима Nd_2O_3 в связи с близостью его химических свойств актиноидам.

Степень разработанности темы

Существенный вклад в изучение проблемы получения минералоподобных матричных материалов внесли А. Г. Мержанов, И.П. Боровинская, С.В. Юдинцев, Э.М. Глаговский, А.В. Куприн, Ю.В., Глаголенко, С.И. Ровный, Э. Е. Коновалов, А.О. Меркушин, Zhi-meng Guo, R. Zhang, Laura Gaggero и др. Их работы посвящены

получению химически устойчивых матриц, исследованию возможности применения альтернативных технологий их изготовления. В настоящее время работы в области иммобилизации высокоактивных отходов ведутся в ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка), ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Москва), ФГУП «ПО «Маяк» (г. Озерск), АО СХК (ЗАО Северск), University of Science and Technology Beijing (Китай), University of Genoa (Италия) и др. В значительной части существующие исследования по синтезу иммобилизационных матричных материалов рассматривают сложно-реализуемые химические превращения, требующие создания определенных условий протекания, а также применения комплексных систем с большим исходным числом реагентов. Сведений об экспериментальном исследовании и промышленном освоении метода СВС алюминатных перовскитных матриц в литературе не обнаружено.

Эксплуатационные особенности применения керамических матричных материалов, созданных в режиме СВ-синтеза, требуют нового научного решения при разработке методов его получения в целях обеспечения наилучших гидролитических и физико-механических параметров. Одним из таких решений может быть использование различных методов управления процессом синтеза на стадии подготовки шихты компонентов. Данные способы управления систем подобного состава не изучены, поэтому существует необходимость в изучении теплофизических и физико-химических процессов, протекающих при синтезе разрабатываемого матричного материала.

Цель работы: Создание научных основ получения матричного материала на основе алюмината неодима методом СВС, предназначенного для иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Определение принципиальной возможности синтеза матричного материала путем термодинамического расчета адиабатической температуры

горения СВС-системы при варьировании массового содержания имитатора отходов и температуры предварительного подогрева.

2. Исследование влияния начальной температуры подогрева, плотности исходной шихты реагентов и массового содержания реагирующих компонентов $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на закономерности протекания СВС.

3. Исследование влияния основных технологических параметров СВС на фазовый состав матричного материала, обеспечивающих максимальное содержание имитатора актиноидной фракции РАО.

4. Экспериментальное исследование гидролитической стабильности и физико-механических характеристик разрабатываемого материала при имитации хранения в геологических формациях.

5. Разработка метода получения матричного материала на основе алюмината неодима методом СВС.

Научная новизна

- Впервые по результатам анализа термодинамического расчета, основанного на определении адиабатической температуры горения, показана возможность синтеза алюмината неодима методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и установлены критические параметры, при которых возможен процесс горения и образования NdAlO_3 : массовое включение компонентов $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в систему Ni-Al – не более 46 масс.%, начальная температура подогрева – 700 К.

- Установлено влияние плотности исходной шихты и массового содержания реагирующих компонентов алюмината неодима на СВС. Стационарное распространение волны горения наблюдается при плотностях системы 4,8-5,2 г/см³ и включении до 40 % масс. системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее повышение плотности приводит к потере устойчивости волны горения, а увеличение содержания реагирующих компонентов – к появлению локальных очагов горения с последующим затуханием.

- Изучено влияние массового содержания реагирующих компонентов оксидов алюминия и неодима в исходной шихте на фазовый состав матричных материалов, полученных СВС методом. Определено оптимальное массовое содержание системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, позволяющее получить материал, содержащий до 41,5% масс. алюмината неодима.

- Установлена динамика изменения основных матричных характеристик вследствие воздействия потоков ионизирующего излучения при имитации долговременного хранения материала на протяжении 1000 лет: снижение гидролитической устойчивости составляет 10 – 13%; изменение пределов прочности не более 7%.

Практическая значимость

На основе проведенного исследования разработан метод получения матричного материала на основе алюмината неодима со структурой перовскита методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обладающего повышенными гидролитическими характеристиками, по сравнению с традиционными боросиликатными и алюминофосфатными стеклами. Его применение позволяет получить матрицы в виде изделия пригодного для захоронения в геологических формациях без дополнительных операций. Результаты внедрены и используются Учебно-научным центром «Исследовательский ядерный реактор», а также в учебном процессе в Национальном исследовательском Томском политехническом университете при подготовке выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентов, обучающихся по направлению «Ядерные физика и технологии».

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника» в части пункта 6 – «Экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях», и в части пункта 7 – «Экспериментальные и теоретические исследования процессов

совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси».

Методология и методы исследования

Методология диссертационного исследования включает: анализ термодинамических параметров реакции СВ-синтеза; оптимизацию параметров смеси и исследование ее морфологических свойств; исследование физико-механических и гидролитических параметров синтезированных образцов; имитацию захоронения посредством изучения влияния дозовых нагрузок на характеристики материала.

Экспериментальные исследования по теме диссертации выполнялись с использованием современных методов и аналитического оборудования (дифрактометр Shimadzu XRD – 6000, ИСП-МС анализатор Agilent 7700х ICP-MS, испытательная машина INSTRON 5980), технологического оборудования, лабораторных установок и методик проведения экспериментов, дающих адекватные результаты. Облучение синтезируемых образцов осуществлялось в центральном канале № 2 исследовательского реактора ИРТ-Т потоком быстрых нейтронов ($\Phi = 10^{14}$ н/см²*с) и набором флюенса с максимальной величиной $9,2 \cdot 10^{19}$ н/см².

Положения, выносимые на защиту:

- методика расчетно-теоретического анализа возможности осуществления СВ-синтеза матричного материала, основанная на определении адиабатической температуры горения при добавлении реагирующих компонентов алюмината неодима в исходную СВС-шихту;
- условия осуществления и закономерности синтеза алюмината неодима при горении порошков Ni-Al с содержанием оксидов алюминия и неодима;
- влияние процесса облучения матричного материала на изменение его физико-механических и гидролитических характеристик при имитации захоронения в геологических формациях;

– метод получения матричного материала на основе алюмината неодима в режиме СВС, предназначенного для иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность и обоснованность экспериментальных данных, полученных в диссертационной работе, обеспечивается проведением исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования материалов, повторяемостью эксперимента.

Апробация результатов работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: XX Всероссийской с международным участием школе-семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых (2012), XIII Всероссийской с международным участием школе – семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (2015), Научной сессии НИЯУ МИФИ «Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий» (2017), XV Всероссийской с международным участием школе–семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (2017), XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (2019), II Всероссийской научно-методической конференции «Современные технологии, экономика и образование» (2020), X Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (2020) и др.

Связь работы с научными программами и грантами

Тематика исследования соответствует приоритетному направлению развития науки, техники и технологий в Российской Федерации (указ Президента РФ № 899 от 7 июня 2011 г.) «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика»,

а также программе Российской Федерации «Развитие атомного промышленного комплекса» (Постановление правительства РФ № 289-13 от 16.03.2020 г.), находится в сфере критических технологий федерального уровня «Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом», так как применение перовскитоподобных иммобилизационных матриц позволяет существенно (кратно) повысить безопасность хранения радиоактивных отходов в течении всего периода обращения.

Личный вклад автора

Проработка литературы по теме диссертации и участие в обсуждении планов экспериментальных исследований. Синтез и подготовка опытных образцов для экспериментальных исследований. Обработка результатов рентгеноструктурного анализа синтезированных образцов, проведение экспериментов по определению гидролитической устойчивости синтезируемых образцов и их анализ. Участие в обсуждении полученных результатов, оформление и подготовка их к публикации.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 20 работах, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ; 4 статьи в изданиях, индексируемых базой данных SCOPUS и WoS; 9 публикаций в сборниках международных и российских конференций; 1 патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов по работе, списка литературы из 147 источников. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 46 рисунков.

Глава 1 Матричные материалы, предназначенные для иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов: свойства, синтез, применение

1.1 Постановка проблемы, состояние проблем в РФ

Одной из генеральных проблем развития атомной отрасли является утилизации радиоактивных отходов (РАО), так как за все время ее существования количество радиоактивных отходов достигло колоссальных объемов и общая радиоэкологическую обстановку на ряде предприятий ядерного топливного цикла, производства которых относятся к наиболее потенциально опасным промышленным предприятиям России (в соответствии с современными требованиями безопасности), нельзя признать благополучной.

Радиоактивными отходами являются не подлежащие дальнейшему использованию материалы, газообразные среды, растворы, изделия, аппаратура, грунт, биологические объекты и т.п., в которых содержание радионуклидов превышает уровни, установленные нормативными актами [1, 4].

Наибольшую опасность для окружающей среды и человека представляют высокоактивные отходы (ВАО), образующиеся при облучении ядерного топлива (ОЯТ) в энергетических реакторных установках [1-4].

В настоящий момент в мире основной технологией обращения с высокоактивными отходами является использование различных стеклоподобных матричных материалов. Так, например, основным способом утилизации отходов во Франции и в Великобритании является применение боросиликатных стекол, а в России – алюмофосфатных стекол [5,6].

Существующие стеклянные матрицы нецелесообразно использовать при долговременном хранении вследствие потери и уменьшении ряда физико-химических свойств, например, снижении их химической устойчивости к процессам выщелачивания, склонности к спонтанной кристаллизации стеклянных матриц при высоких температурах и непрекращающемся энерговыделении благодаря радиоактивным распадам [7-10].

Таким образом актуальной задачей является разработка способов и методов производства новых перспективных материалов, направленных на обеспечение устойчивой иммобилизации радионуклидов на протяжении всего времени обращения, позволяющего осуществить их перевод в стабильные элементы посредством естественных процессов распада.

По нормативам, предложенным МАГАТЭ, жидкие отходы, содержащие высокоактивные фракции, необходимо предварительно переводить в твердую форму для сокращения и уменьшения их объема. Кроме того, в процессе трансформации, рекомендуется применение специальных материалов и соединений, позволяющих усовершенствовать характеристики финальных продуктов, позволяющих обеспечивать устойчивость радиоактивных отходов в процессе хранения [11].

Литературный обзор, используемых в настоящее время способов изготовления матричных материалов, показал наличие целого ряда существенных недостатков, таких, как сложные технологические цепочки реализации, малая производительность, высокие затраты на производство единицы продукции и т.д., препятствует их промышленному применению [12-23]. Индустриально реализована только одна технология – остекловывание радиоактивных отходов в стеклоблоки.

Альтернативным способом изготовления таких материалов может являться технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), широко применяемая для получения керамических соединений. Суть технологии довольно проста: СВС является разновидностью безгазового горения, осуществляемого в результате экзотермической химической реакции, и протекающего в волновом режиме. Данная технология лишена большинства недостатков по сравнению с традиционными режимами синтеза, а также позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами [24-27].

1.2 Источники ВАО

Одним из классификационных признаков типов радиоактивных отходов является тип испускаемой радиоактивности: α -, β - или γ -активные. Каждый тип излучения обладает своими энергетическими характеристиками и механизмами взаимодействия с материалами. При исследовании влияния параметров излучения на порождающую способность в тканях и материалах природных объектов необходимо обращать внимание на активностные характеристики излучателя, при этом только комбинирование интенсивности потоков частиц и их энергетических свойств позволяет рассуждать об существующей опасности.

Существующие исследования показали, что наибольший риск для человека и окружающей среды исходит от следующего класса отходов [4]:

- отходы, содержащие β -излучатели с активностью выше 10^{10} Бк/кг;
- отходы, включающие α -активные элементы, при этом их активность не менее 10^9 Бк/кг;
- класс отходов, содержащий трансурановые радиоактивные элементы с активностью 10^8 Бк/кг и выше.

Основным промышленным источником образования РАО является деятельность энергетических предприятий атомной отрасли. При этом необходимо выделить категорию отработанного ядерного топлива, в процессе переработки которого выделяются наиболее активные компоненты отходов в жидком агрегатном состоянии, требуется их концентрирование и последующие стадии обращения, направленные на минимизацию рисков развития чрезвычайных ситуаций.

В процессе эксплуатации реакторных установок используется топливо в виде диоксида урана, включающего в себя делящийся изотоп ^{235}U с концентрацией от 0,714 до 4,5 % [1]. В среднем длительность топливной кампании составляет 3 года, происходит не только реакция деления изотопов урана, но и образование продуктов деления и трансурановых элементов – Pu, Cf, Np, Am и др. С ростом глубины выгорания концентрация данных элементов возрастет значительно.

Образующиеся продукты деления являются β -активными и подвержены цепочкам трансформации с образованием новых радиоактивных элементов и гамма-источников. Наиболее часто массовые числа осколков деления лежат в пределах от 75 до 165. Концентрация данных элементов в первоначальный момент времени в ОЯТ достаточно высока и способна продуцировать суммарную активность до 10^{18} Бк. Периоды полураспадов β -излучателей невелики, что позволяет существенно уменьшить их активность за короткие промежутки времени: происходит естественный распад 99 % от начальной концентрации в течении первых 3-5 лет выдержки [1,3]. С позиции финального захоронения отходов, содержащих ОЯТС продукты деления не представляют особой опасности. Однако, среди всех продуктов деления можно выделить 11 элементов: ^{137}Cs , ^{79}Se , ^{135}Cs , ^{90}Sr , ^{126}Sn , ^{129}I , ^{121}Sn , ^{107}Pd , ^{99}Tc , ^{93}Zr , ^{151}Sm – с периодом полураспада более 15 лет. Окончательный их распад в стабильные элементы произойдет в течении следующих 60-300 лет. Наибольшую опасность представляют изотопы Cs и Sr, являющимися обладателями наибольшего среднего времени жизни [28].

Трансурановые элементы, образованные при паразитном захвате нейтронов ядрами изотопов урана в реакторной установке, являются α -излучателями; в ОЯТ происходят постоянные цепочки альфа-превращений данных элементов до образования стабильных изотопов свинца. Периоды полураспада составляют миллионы и миллиарды лет и требуется уделение особого внимания отходом, содержащим такие радионуклиды вследствие испускания ими высокоэнергетических альфа-частиц на протяжении всего времени обращения [5].

Анализ литературных источников по обращению с радиоактивными отходами [1-14, 29-41] показывает необходимость фракционирования и разделения РАО на группе перед финальным захоронением по химическим и физическим свойствам радионуклидов, возможной биологической опасности для окружающей среды и человека. Не существует универсального метода и технологий утилизации отходов, позволяющих иммобилизовать разнообразные компоненты в одну универсальную матрицу.

Разделение на отдельные фракции отработавшего ядерного топлива, как наиболее опасного источника РАО, должно осуществляться следующим образом:

1. Группа продуктов деления за исключением редкоземельных элементов, стронция и технеция. Средние времена жизни радиоэлементов не существенны в рамках долговременного хранения, их распад осуществляется за короткие сроки.
2. Группа технеция, стронция, йода и редкоземельных элементов. Данная категория обладает повышенной биологической опасностью, более существенным периодами полураспада и значительной способностью миграции в различные среды.
3. Актиноиды. Элементы, обладающие максимальными периодами полураспада, являются источниками радиоактивного излучения на протяжении десятков тысяч лет [30].

В данной работе рассматривается создание перспективного материала, предназначенного для иммобилизации группы актиноидов.

1.3 Существующие методы обращения с РАО и ВАО

В настоящее время существующие способы обращения с радиоактивными отходами состоят из нескольких этапов [11].

На первом этапе необходимо провести сбор радиоактивных отходов с последующей их категоризацией по уровням активности радионуклидов, содержащихся в отходах, их агрегатному состоянию, выделить химический и изотопный состав.

В дальнейшем отходы поступают на стадию переработки. Пригодные для хранения, транспортировки и захоронения отходы перерабатывают с целью придания им более устойчивых форм путём сокращения их объема и перевода в твердые радиационно-химически, механически и термически надежные формы. Для повторного использования в производстве или для передачи в народное

хозяйство может быть предусмотрено выделение ценных компонентов из отходов в процессе переработки.

Временное расположение полученных РАО в результате переработки на территории промышленных организаций является заключительной стадией обращения. Подразумевается, что в дальнейшем данные объекты будут направлены на стадию финального захоронения в геологических формациях или специально оборудованных региональных могильниках.

Жидкие РАО в промышленном масштабе традиционно обрабатывают методами упаривания, ионного обмена и осаждения с целью концентрирования радиоактивных загрязнений [31]. Кроме того, предстоит расширить применение таких перспективных методов обработки жидких РАО, как электрические процессы (например, гальванокоагуляция), высокоградиентная магнитная сепарация и мембранные процессы (ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ, жидкие мембраны, в том числе в комбинации их с традиционными методами). В последние годы сорбционный метод в комбинации с ультрафильтрацией рассматривается как один из перспективных подходов к проблеме очистки (в том числе и от актиноидов) водных сбросов ядерных установок [32].

Все действующие атомные электростанции Российской Федерации оснащены комплексом установок по осуществлению процессов очистки жидких РАО с последующим этапом технологии концентрирования., позволяющим существенно сократить их объём. Кроме этого, возможно применение и других технологий методов уплотнения отходов путем сжигания (например Кольская и белоярская станции), использования различных прессов-компактеров (Нововоронежская, Ленинградская АЭС) [33].

Пути переработки жидких высокоактивных отходов предполагается применение технологий иммобилизации в минералоподобные комплексы или заключение радионуклидов в различные стекла. Аналогичное обращение осуществляется со среднеактивными материалами, содержащими продукты

деления и трансураниевые элементы, представляющими наибольшую опасность с точки зрения радиационной безопасности [34].

В случае образования жидких радиоактивных отходов среднего класса активности в качестве технологии компактирования применяют битумный матричный материал. Такой метод широко применяется на многих станциях ГК «Росатом» – Балаковской, Калининской, Ленинградской и др. АЭС.

Твердые РАО подвергают сжиганию и прессованию, особенно суперпрессованию, что обеспечивает высокий коэффициент уменьшения объема отходов. В настоящее время суперпрессование (в Бельгии, Великобритании, Германии, Нидерландах, США, Франции, Японии) применяют только для НАО. В Великобритании в 1995 г. в результате ввода в эксплуатацию установки Wamac в Селлафилде удалось на 61% снизить объём ВАО, подлежащих удалению в хранилище в Дригге, что позволило существенно снизить стоимость утилизации радиоактивного материала [35].

Влажные САО, образующиеся в результате переработки ОЯТ, занимают большие площади для временного хранения. Обрабатывают эти отходы методом суперпрессования (с предварительной сушкой) на установке Drypac, которую была введена в эксплуатацию в 1999 г. в Селлафилде [36].

Во Франции внедрена технология прессования радиоактивных отходов на перерабатывающих заводах UP3 и UP2, с последующим помещением их в универсальную канистру и остекловыванием, что позволило сократить объем отходов в 4 раза [1,3].

Смешанные РАО являются особым типом отходов, которые помимо радиоактивных, включают химически опасные отходы (органические и неорганические). Большие преимущества для обработки РАО, смешанных с органическими отходами имеет THOR-процесс, конечным твердым продуктом которого являются инертные оксиды радиоактивных металлов. Этот процесс, разработанный шведской фирмой Studsvik Inc., представляет собой пиролиз и

паровой риформинг органических отходов до образования газообразных продуктов. Объем отходов, обработанных по THOR-технологии, может быть сокращен примерно на 95%. С августа 1999 г. в Эрвине (шт. Теннесси) эксплуатируется первая в США промышленная установка с использованием этого процесса [37].

Дополнительным источником высокоактивных отходов является реализация программ по производству атомного оружия, позволившие с 1950-тых годов произвести существенные объемы урана, плутония и трансурановых элементов. В целях сокращения количества данных радионуклидов разрабатываются национальные программы утилизации, осуществляется поиск подходящих технологий и материалов для иммобилизации. Так, в рамках проекта по усовершенствованной обработке смешанных отходов (Advanced Mixed Waste Treatment Project), Соединенные штаты Америки разработали специальный гидравлический суперкомпактор для уменьшения объемов отходов с последующим остекловыванием и цементированием полученных блоков [38].

Использование высокотемпературных процессов позволяет создавать особые материалы на основе стекла, минералов и керамических изделий для осуществления иммобилизации жидких радиоактивных отходов. Обладая набором уникальных свойств, таких как, высокая абсорбционная емкость радионуклидов, низкое изменение прочностных характеристик под действием потоков ионизирующего излучения, повышенная устойчивость к выщелачиванию при контактах с водными растворами позволяет надежно изолировать такие матрицы от контакта с окружающей средой и человеком на протяжении длительного времени по сравнению с цементными материалами и полимерными компаундами. Единственным методом, дошедшим до практической реализации в промышленных масштабах является технология остекловывания. Включение жидкой фракции высокоактивных отходов, образованных в результате переработки отработанного ядерного топлива, в стекломатрицы позволяет не только переводить отходы в более безопасную форму для дальнейшего обращения, но и снижает первоначальный объем [6].

На данном этапе ведется переработка ОЯТ гидрометаллургическими методами. Непрерывная противоточная экстракция плутония трибутилфосфатом (ТБФ) и урана в разбавителе – PUREX-процесс [39] – получила наибольшее распространение среди всех существующих методик. В среднем образуется порядка 30 м³ высокоактивных отходов при репроцессинге 1 т отработанного ядерного топлива [2]. Детальное изучение их состава показывает наличие не только высоких концентраций элементов трансуранового ряда, таких как: Cm, Am, Pu, Np, U, но и значительное содержание продуктов, образованных в результате осуществления реакций деления. Требуется дальнейшие операции по кондиционированию и финальному захоронению.

На протяжении всей истории развития технологий обращения с радиоактивными отходами вне зависимости от их агрегатного состояния и активности рассматривались разнообразные способы их захоронения. Одной из технологий являлось захоронение РАО в водах мирового океана. Однако, было доказано пагубное влияние данного метода на радиационную безопасность морской флоры и фауны [40-42]. Методика удаления РАО в космос так же была отвергнута мировым научным сообществом [50]. Перспективным способом обращения является уменьшение активности отходов путем изменения их изотопного состава потоками ионизирующего излучения и последующей трансформаций материнских радионуклидов в слабоактивные дочерние ядра – трансмутация радионуклидов [46-49]. Трансмутация актиноидов может стать целесообразной в далекой перспективе [3]. В настоящее время захоронение высокоактивных отходов в стабильных геологических формациях считается наиболее оптимальным методом обращения [1, 43-45].

На данном этапе признана оптимальной следующая последовательность переработки ВАО [1,3]: на первом этапе необходимо хранение жидких ВАО с целью снижения процессов энерговыделения; перевод в твердое агрегатное состояние путем компактирования; размещение высокоактивных отходов в

геологических формациях для осуществления финального захоронения в стабильных геологических формациях.

1.3.1 Цементирование и битумирование

Применение технология цементирования низко- и среднеактивных отходов впервые было предложено в 1954 г и получило широкое развитие на территории стран Европы и Северной Америки [51]. Идея заключалась в следующем: твердые или предварительно скондесированные жидкие радиоактивные отходы соединяют с цементным раствором для получения затвердевшего блоков. При этом попытки включения высокоактивных фракций РАО в иммобилизационный материал на основе цементных соединений не увенчались успехом.

Существенным недостатком применения цементирования для ВАО является низкая гидrolитическая устойчивость цементной массы по сравнению с боросиликатными и алюинофосфатными стеклами. Так скорость выщелачивания актиноидов из цементита может достигать 10^{-4} г/см²·сут, что на несколько порядков меньше значений для остеклованных отходов [51-52].

Модификация состава различных цементных материалов путем введения полимер-содержащих композиций показала возможность улучшения их характеристик. Например, включение в цементит полиэтилена повышает устойчивость к процессам выщелачивания стронция и цезия, а так же ряда других щелочных редкоземельных элементов. Применений дополнительных включений в цементную матрицу не оказывает существенного изменения на устойчивость альфа-активных радионуклидов, скорость выщелачивания изменяется в среднем на 1-3% вследствие высокой открытой пористости структуры и склонности ряда актиния к реакции с водой [52, 54].

Применение технологии битумирования схоже с цементованием, главным отличием в производстве является использование лишь связующих

элементов. Склонность к процессам выщелачивания аналогична поведению цементов, следовательно использование данного метода также затруднено.

1.3.2 Остекловывание

Остекловывание – иммобилизация выделенного концентрата радиоактивного материала в устойчивые на протяжении всего времени захоронения стеклоблоки, подлежащие дальнейшему удалению в подземные хранилища.

В настоящее время промышленно реализованы лишь два процесса иммобилизации, в которых в качестве матриц используются фосфатные, алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Так, в России были разработаны фосфатные матрицы, в Великобритании и Франция – боросиликатные стекла различного состава. До стадии промышленной реализации доведены лишь боросиликатные (Франция) и алюмофосфатные стекла (Россия) [1-3].

Суть метода остекловывания базируется на смешении специальных стекольных связующих с оксидными фракциями радиоактивных отходов для получения остеклованных блоков.

Как и в случае с цементными матрицами, использование дополнительных реагирующих компонентов может существенно оказать влияние на физико-химические и прочностные свойства стекол. Тип включения зависит от состава стекла. Например, при производстве силикатных блоков используется добавление металлов щелочного ряда с повышенной концентрацией по сравнению с фосфатными стеклами, способствующих к значительному снижению химической устойчивости к процессам выщелачивания в воде. Для компенсации данного явления требуется содержание B_2O_3 и Al_2O_3 , наличие в структуре Ca, Zn, Mg практически не изменяет гидролитическую устойчивость к выщелачивающим растворам [58]. Кроме того, наличие щелочных элементов помогает улучшить вязкостные характеристики производимых стекол.

При исследовании максимально возможного содержания радионуклидов в различных стеклах были установлены критические параметры включения – до 30%

масс [55]. При этом анализ структуры блоков показал существование фаз с кристаллической структурой, содержащих иммобилизируемы радионуклиды. Увеличение концентрации нуклидов, диспергированных в матричный образец, приводит к снижению растворимости и образованию дисперсных соединений, подверженных значительному выносу при контактировании стекол с водой [55, 56].

Не менее важным фактором, оказывающим влияние на характеристики стекол являются температурные режимы их производства. Так, только при температуре выше 1200 °С происходит включение отходов в алюмосиликатные матрицы; при температуре 1350 °С получают достаточно текучие материалы [55]. Боросиликатные стекла являются более предпочтительными по сравнению с алюмосиликатными с точки зрения температурных характеристик изготовления, так как при варке стекла использование борсодержащей компоненты позволяет не только снизить температуру процесса до 1000 – 1150 °С, но и снизить его вязкость и увеличить растворимость радионуклидов [57].

Примером такого стекла является французское стекло AVM, обладающее достаточно простым составом (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Состав стекольной матрицы завода AVM, Франция [22]

Фазовая композиция	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂
% масс.	19,2	25,2	56,3

Устойчивость боросиликатных стекол к процессам выщелачивания напрямую зависит от концентрации кремния в его составе, т.е. максимальная стабильность наблюдается при наибольшем содержании Si – около 67 % мол. Среднее значение скорости выщелачивания радионуклидов в боросиликатных стеклах составляет порядка $2,6 \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут при контакте с водой и температуре 70°C [58]. Анализ существующих публикаций гидролитической стабильности

различных боросиликатных стекол по отношению к актиноидам показал существенную зависимость от температурных эффектов разогрева вследствие непрекращающихся распадов. Значения скоростей выщелачивания при невысоких температурах порядка 75-100 °С водной средой составляет для изотопов нептуния и плутония – $3 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут и 10^{-8} г/см²·сут соответственно [62]. Увеличение температур до 200 °С повышает скорость до $1,5 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут. В случае рассмотрения боросиликатного стекла производства Великобритании, значение скорости выщелачивания плутония и америция при тех же температурах равно $3 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут.

Еще один пример разновидности стекла для иммобилизации радиоактивных отходов являются фосфатные стекла, развитие которых получило наибольшее распространение в 1960 годах. Очевидным преимуществом данных стекол являлось содержать большое число различных реагентов, хорошей вязкости при высоких температурах, низких рекомендуемых температурных режимах производства в ~900-1000 °С, малой вероятности разложения при снижении температуры [63-65]. Основными компонентами, используемые при варке, являются различные оксиды натрия, фосфора и высоковалентных металлов [66].

Аналогично зависимости характеристик силикатных стекол от концентрации кремния, в фосфатных стеклах детерминирующим каркасом являются соединения фосфора, поэтому при изготовлении таких стекол требуется использование фосфорсодержащих добавок. Включение оксидов фосфора в структуру стекла позволяет уверенно связывать ионы металлов с PO_4 . Существующие фосфатные стекла содержат более 30 % масс. различных металлических составляющих в целях повышения устойчивости стекла.

Скорость выщелачивания Pu лежит в пределах 10^{-7} г/см²·сут при температуре 20 – 25 °С [62]. При наличии водных растворов и высокой температуры алюмофосфатное стекло обладает относительно невысокой химической устойчивостью [63].

Дополнительными преимуществами фосфатных стекол по сравнению с другими видами стеклоподобных материалов являются [62, 65]:

- более низкая температура варки 900 – 1000 °С;
- возможность создания фосфатных стекол с необходимым составом путем включения в его состав дополнительных реагирующих веществ, материалов, соединений с сохранением начальной гомогенности;
- используется простая и надежная система жидкого дозирования в печь смеси отходов и стеклообразователя (ортофосфорная кислота).

В целом, силикатные и фосфатные стекла, предназначенные для иммобилизации радиоактивных отходов, обладают рядом недостатков:

- применение дорогостоящего плавильного оборудования со сложными системами газоотвода;
- процесс стеклообразования сопровождается образованием отходов;
- фосфатные расплавы имеют высокую коррозионную способность по отношению к конструкционным материалам. При сравнительно низкой температуре (400°С) наблюдается склонность к девитрификации (спонтанному расстекловыванию), которая может привести к значительному понижению химической устойчивости;
- у стекол недостаточно высокая химическая стойкость (таблица 1.2). Обзор существующих стекол показал, что средние скорости выщелачивания актиноидов выше требований, предъявляемых к материалом данного типа (ГОСТ Р 50926-96);
- линейная скорость коррозии рассматриваемых матричных материалов на основе стекла не велика и составляет порядка составляет примерно 10^{-4} см/год. Существует высокая вероятность появления процессов коррозии в водных средах, и как следствие ограниченный срок эксплуатации.

Таблица 1.2 Свойства боросиликатных и фосфатных стекол [22]

Тип стекла	Боросиликатное	Фосфатное
Плотность, г/см ³	2,6-3,0	2,7-3,0
Максимальное включение продуктов деления, % масс.	18	25-35
Теплопроводность, Вт/град	1,0-1,5	~ 1,0
Скорость выщелачивания водной средой при 100 °С, г/см ² ·сут	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵

Другим примером использования технологии остекловывания являются кремнеземные стекла. Их несомненным достоинством по сравнению с действующими аналогами оказывается повышенная химическая сопротивляемость процессам выщелачивания (в среднем в 100 раз).

Применение стекол на основе кремнезема затруднено вследствие использования сложных технологических процессов их изготовления, наличия летучих компонент, высоких энергетических затрат при варке, селективной избирательности включаемых радионуклидов. Для осуществления полной трансформации всех компонентов в процессе образования существует вероятность образование различных трехвалентных фаз, значительно ускоряющих процессы выщелачивания [60, 61].

Необходимо отметить, что все вышеописанные стекла, применяемые в качестве матричного материал имеют удовлетворительные теплофизические и физико-механические характеристики, но исследования по воздействию потоков ионизирующего излучения на структуру материала показывают относительно средние свойства – возможны процессы спонтанной раскристаллизации [57-63]. Другим отрицательным моментом применения технологии остекловывания радионуклидов является отсутствие достоверных сведений о видоизменение структуры стекла при захоронении в геологических формациях, т.е. существует неопределенность в их характеристиках в долгосрочной перспективе на времена

свыше 1000 лет. Необходимо отметить, что после захоронения радиоактивные стекла с большой вероятностью будут подвергаться воздействию тепла и влаги.

В связи с упомянутыми выше недостатками, очевидно, что данные материалы являются удовлетворительными лишь при захоронении на определенные временные интервалы.

Таким образом, требуется поиск более совершенных матричных материалов, способных надежно включать в себя актиноидные элементы радиоактивных отходов и обладающих более совершенными характеристиками в области устойчивости к процессам выщелачивания.

1.4 Перспективные технологии обращения с РАО

1.4.1 Эпоксидные компаунды

Одной из перспективных технологий обращения с радиоактивными отходами является использование матричных материалов на основе эпоксидных компаундов. Исследование характеристик данного материала подтвердило их высокую устойчивость потоком ионизирующего излучения, воздействующего на структуру материала вследствие внутренних альфа-, бета-распадов и гамма-излучения. Достижения высокой радиационной стойкости обусловлено содержанием различных ароматических групп [1-3, 67]. Данные связующие соединения, например, отвердитель типа F, состоящий из полиэтиленполиамина и полиамида, применяемый в эпоксидном компаунде «Атомик», обладают кристаллической структурой, устойчивой к радиационному воздействию. Кроме того, его использование в качестве реагента для производства матричного материала обусловлено жидким агрегатным состоянием, позволяющим существенно упростить процесс замеса реагентов [67-69]. Как правило, при изготовлении компаундных соединений не требуется достижения высоких температур получения ~ 60 °С, что является, с одной стороны, несомненным преимуществом по сравнению с производством различных стекол. Однако,

существует вероятность внутреннего разогрева радиоактивных отходов до температур выше 200 °С, что значительно затрудняет производство таких компаундов.

Для решения данной проблемы предполагается использование нового типа отвердителя на основе метафенилендиамина и фталиевого ангидрида, обладающих более высокими температурными режимами ~ 150 °С по сравнению с полиамидом. При иммобилизации радионуклидов необходимо использовать технологию горячего отверждения и развития температур, превышающих их температуру плавления. Только в этом случае наблюдается образование надежной матрицы с диспергированными радионуклидами в микрополости компаундного соединения.

Анализ литературных данных физико-химических и прочностных характеристик различных эпоксидных компаундов показал их высокую механическую прочность на сжатие (700 кг/см²) и хорошую прочность клеевого соединения – 100 кг/см². Изменение радиационной устойчивости таких компаундов не значительно: они обладают высокими модулями упругости, даже при высоких дозовых нагрузках 10⁸ Гр, способными сдерживать деформационные изменения. Определение химической устойчивости показало стабильность образцов для среднеактивных компонент радиоактивных отходов [3, 5, 67].

В литературе отсутствуют данные по использованию эпоксидных компаундов в качестве матричного материала для иммобилизации актинидов.

1.4.2 Кальцинирование

Использование технологии кальцинирования при утилизации радиоактивных отходов подразумевает осуществление процесса обезвреживания и термического разложения вещества при температурах до 550 °С с последующим получением конечного продукта в виде различных оксидов.

Как правило, радиоактивные отходы в независимости от их типа и агрегатного состояния содержат большое количество различных соединений,

поэтому кальцинирование может протекать в довольно большом диапазоне температур. В большинстве случаев, кальцинация является первоначальным этапом перед осуществлением процесса цементирования, битумирования или остекловывания и т.д., но в тоже время может рассматриваться как технология захоронения определенных видов отходов [22].

На практике кальцинат с включенными в него радиоизотопами предлагается использовать в металлических матрицах. Однако такое применение имеет существенное ограничение благодаря температуре плавления матричных металлов и непрекращающемуся тепловыделению отходов в течении довольно продолжительного периода времени. Так, возможно достижение температур выше 800 °С вследствие радиоактивных распадов продуктов деления, вызывающие повреждение структуры матричного материала [70-73].

Применение комбинаций остекловывания и кальцинирования, а также стеклокерамики и кальцинирования существенно повысило (в 2 раза) объемы матричного материала, необходимые для надежной изоляции такого же количества отходов, включенных в матрицу на основе кальцинирования и металлов.

В ряде ранних работ было отмечено, что использование данной формы кальцинации могло бы гарантировать безопасное хранение в диапазоне от десятков до сотен лет [3,5,71,73]. Снижение активностей ряда элементов, таких как Pu, Np, U, Am и ряда др., до приемлемых уровней, может существенно превышать данный интервал. Следовательно, применение матриц данного типа может рассматриваться лишь в качестве формы промежуточного хранения.

В настоящее время разработана модифицированная версия кальцината, названная суперкальцинат, включающая в себя синтетические аналоги минералов. Состав основных фаз суперкальцината представлен в таблице 1.3.

Одним из отличительных свойств суперкальцина от кальцината является наличие определенных кристаллических фаз. При этом, кальцинат может находиться в стеклоподобном, аморфном или частично кристаллическом состоянии.

Таблица 1.3 Состав суперкальцинат [73]

Состав отходов, включаемых в матрицу	Кристаллические фазы суперкальцината
Ln, Ce, Sm, Gd, Eu	Апатит $\text{Ca}_3(\text{Ln, Ce, Sm, Gd, Eu})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$
Cs	Поллуцит $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$
Mo	Шеелит SrMoO_4
Sr	Шеелит SrMoO_4
Fe, Cr, Ni	Шпинель $\text{Ni}(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$
Zr	ZrO_2

Данные фазовые компоненты предназначены для включения радиоактивных элементов, содержащихся в утилизируемых отходах [72].

Главным недостатком суперкальцината является его достаточно низкая устойчивость к выщелачиванию водными растворами: наименьшее значение скорости выщелачивания составляет около 10^{-5} г/см²·сут, что сопоставимо с боросиликатными стеклами [70,73].

1.4.3 Минеральная керамика

Создание материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, которые могли бы быть намного стабильнее существующих боросиликатных и алюминофосфатных стекол в соединения со свойствами, похожими на свойства природных минералов с вкраплением радиоактивных элементов, представляет наибольший научный интерес всего мирового сообщества. Таким минералам, которые способны включать большой спектр элементов редкоземельной группы, посвящено большое количество исследований [74-80].

Кристаллическую фазу, которая могла бы хорошо иммобилизовать все составляющие радиоактивных отходов или отработанного ядерного топлива и при

этом смогла бы обеспечить рентабельный процесс компактирования, подобрать вряд ли возможно. Одним из способов решения данной проблемы является использование керамик сложного состава, включающих сложные комплексные фазы, направленные на включение строго определенных радионуклидов. .

Еще с середины 70-х годов прошлого века все внимание было сосредоточено на иммобилизации редкоземельных и трансурановых элементов, представляющих наибольшую опасность для человека и биосферы в целом в минеральную керамику на основе оксида титана TiO_2 , с добавлением меньшего количества других оксидов, таких как оксид бария, алюминия, кальция и циркония. Наибольшее применение получила мультифазная керамика Synroc (от англ. Synthetic Rock, искусственный камень) с высокой химической стойкостью, автором которой является австралийский ученый А. Е. Рингвуд [81].

В настоящее время существует несколько модификаций мультифазной керамики Synroc основой которых служат 3 минерала: перовскит CaTiO_3 , цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ и голландит $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [77, 79, 82].

Первой минеральной керамикой был Synroc-A, получаемый технологией плавления при температурах выше 1100°C с дальнейшим постепенным охлаждением. Закристаллизованный образец состоял из следующих минеральных фаз: перовскит, лейцит, кальцит, цирконолит, голландит, полевошпат.

Впоследствии из состава исключили алюмосиликатные минералы с целью повышения химической сопротивляемости процессам выщелачивания. Данный улучшенный материал называется Synroc-B и включает в свой состав три минерала перовскит, голландит и цирконолит. Модификация Synroc-B получалась при более высоких температурах и осуществлять процесс синтеза данного матричного соединения предлагалось методами горячего прессования при $\sim 1300^\circ\text{C}$ или путем твердофазного синтеза [83].

Последующие модификации Synroc-C и Synroc-D включали в себя большее количество минеральных фаз по сравнению с версией Synroc-B. Так в Synroc-C были включены рутил TiO_2 , титанат цезия и алюминия с добавлением 5 мас. % сплавов

на основе Fe, Ni и Mo, в версии Synroc-D помимо перовскита, цирконалита, использовались фелин NaAlSiO_4 , ильменит, шпинель. Голландит в Synroc-D не стабилен [84].

Композиция Synroc-D предназначалась при утилизации отходов военного назначения. Появление в составе модификации Synroc-D минеральной фазы шпинеля обусловлено дополнительным требованием иммобилизации металлических компонентов отходов, таких как Ni, Fe, Al, а включение NaAlSiO_4 является иммобилизующей матрицей для изотопов цезия [85].

Синтез керамики данного типа осуществляется при температуре выше 1400°C в атмосфере, состоящей из воздуха, азота и водорода [77].

Неоспоримым преимуществом мультифазных керамик являются более низкие скорости выщелачивания радионуклидов по сравнению с традиционно используемыми боросиликатными и алюминофосфатными стеклами. Процесс выщелачивания таких элементов из различных модификаций Synroc происходит в среднем в несколько тысяч раз медленнее, чем из различных стекол.

В отличие от боросиликатных и фосфатных стекол температурная зависимость скорости выщелачивания радиоактивных элементов из минеральной керамики в сотни раз ниже. Так, например, при изменении температуры матричной композиции с 30 до 400°C происходит увеличение скорости выщелачивания для стекла более чем в 300 раз; в случае Synroc – не более 20 раз [80-85].

Прочностные характеристики керамики Synroc удовлетворяют необходимым требованиям, предъявляемым к иммобилизационным материалам (таблица 1.4).

Таблица 1.4 Свойства керамики типа Synroc в сравнении с боросиликатным стеклом [22]

Свойства	Боросиликатное стекло	Synroc
Плотность, г/см^3	2,6	4,35
Теплопроводность, $\text{Вт/м}^2\text{ }^\circ\text{C}$	1,1	2,1
Термическая диффузия, $\text{м}^2/\text{с}$	–	$0,9 \cdot 10^{-6}$

Продолжение таблицы 1.4

Свойства	Боросиликатное	Свойства
Коэффициент термического расширения, $\text{K}^{-1} \cdot 10^6$	8,1	10,5
Удельная теплоемкость, Дж/г·°С	0,9	0,55
Прочность при изгибе, МПа	100	110
Прочность при растяжении, ГПа	–	56
Прочность при сжатии, МПа	–	574
Модуль Юнга, ГПа	82	134
Объемный модуль, ГПа	–	161
Модуль сдвига, ГПа	–	78
Микротвердость, ГПа	7,2	8,4
Коэффициент Пуассона	0,22	0,30
Твердость (по Моосу)	–	–
Температура плавления, °С	1100	1350

Радиационная устойчивость керамик данного типа высока: процесс аморфизации наступает при достаточно высоких значениях дозовых нагрузок и становится заметен при 10^{18} α -расп./г [86-88]. Таким образом, на протяжении всего периода времени распада радионуклидов и последующего облучения внутренней структуры минеральных фаз могут наблюдаться лишь незначительные структурные изменения в перовските [86].

В настоящее время существующие технологии получения керамик такого рода не получили широкого промышленного применения в связи с крайне сложными и энергозатратными технологиями их изготовления. Предполагается использование отдельных фазовых составляющих керамики типа Synroc для иммобилизации соответствующих радионуклидов. Так, например, одна из основных фаз, перовскит, содержащаяся во всех модификациях Synroc, способна включать в себя не только актиноидное семейство, но и Sr, Ru, Tc^{4+} . Современные исследования свойств и характеристик перовскитов со структурой MeTiO_3 и MeAlO_3 доказывают подобие их химических, прочностных и др. свойств материнской керамике.

Таким образом, матричный материал на основе титанатного или алюминатного перовскита является одной из перспективных матричных материалов для иммобилизации актиноидной фракции высокоактивных отходов.

1.5 Методы получения матричных материалов

Существует несколько способов получения матричных материалов с зафиксированными РАО: метод горячего прессования, который обеспечивает максимально возможную плотность образцов и минимальную скорость выщелачивания; метод индукционной плавки; метод холодного прессования со следующим далее спеканием; золь-гель метод и технология СВС.

1.5.1 Золь-гель процесс

Одной из альтернативных технологий синтеза керамических матриц, разработка которой началась в 40-вых годах XX в как способ получения кристаллов силикатных люминофоров, является золь-гель метод. В настоящее время она не получила широкого практического применения.

Основная особенность золь-гель метода заключается в производстве высокодисперстных коллоидных систем, включающих в себя лизоль, т.е. жидкую фазовую составляющую, с дальнейшей трансформацией в гелеобразную субстанцию. Лизоль проявляет себя подобием некоторого каркаса, включающего дисперсные фазы [15, 16, 89].

Для получения золя используются различные гидролизующиеся прекурсоры на основе алюминия, кремния, цинка, титанов и др. с добавлением водной среды для последующей гидролитической поликонденсации. Продуктом данной реакции является различные частицы гидроксидов с размерами нано уровня. Процессы гидролиза осуществляется в кислой или щелочной среде. Образование монолитного гелеподобного соединения, в котором молекулы-растворителя находятся в устойчивом пространственном каркасе, состоящем из

гидроксидов, связано с наличием ряда различных факторов: кислотности водной среды, типа растворителя, концентрации дисперсных фаз в растворе и т.д. Последующая трансформация полученного соединения в финальный гель осуществляется путем экстракции, упаривания, различных механизмов диализа.

Характеристики продуктов золь-гель процесса также зависят от способов удаления растворителя во время сушки геля. Как правило, полученные соединения обладают нанодисперсным составом и высокой удельной поверхностью, позволяющие их использование в качестве исходных материалов для производства пленок и керамики [89].

Преимущество золь-гель метода по сравнению с традиционными методами получения матричных материалов заключается в том, что он обеспечивает высокую чистоту исходных материалов и гомогенность получаемого продукта, регулирует микроструктуру материала на начальной стадии процесса, а также не требует особенно сложного оборудования и отличается пониженной энергоемкостью технологических операций.

При синтезе матричных соединений требуется достижение определенной монодисперсности исходных компонентов, что крайне затруднительно для золь-гель процесса. Кроме того, золь довольно нестабилен во времени, а процесс образования кристаллических фаз затрагивает ощутимые временные промежутки, что затрудняет его применения для синтеза керамических матриц [15].

1.5.2 Спекание

В настоящее время одним из способов производства керамических матричных материалов могут являться технологии холодного прессования с последующим спеканием или горячего прессования со спеканием [27, 40, 51, 59, 74]. Применение данных методов синтеза обусловлено требованием к обеспечению достижения высоких температур порядка 1000-1500 °С, а в ряде случаев и выше, с целью плавления матрицообразующих компонентов алюминатов, ферритов, титанатов и др. типов минеральных соединений. Использование трехфазного

спекания для синтеза этих соединений также рекомендует наличие значительных температур процессов синтеза [90].

Ограничивающим фактором применения различных способов синтеза керамик является невозможность использования влагосодержащих процессов вследствие образования летучих соединений и паров, содержащих радиоактивные компоненты.

Фазообразование целевого продукта при спекании напрямую зависит от условий подготовки шихты исходных реагентов. Определяющими факторами являются не только реакционная способности компонентов шихты, но и ее однородность, связанная с распределением частиц порошков по размерам [91]. Высвобождение дополнительно запасенной энергии в процессе механической активации реагентов посредством использования специального оборудования позволяет существенно расширить параметры синтеза материалов. Однако, даже с дополнительными механизмами активации шихты при формировании условий спекания с использованием холодного прессования температуры достигают в среднем около 1600 – 1800 °С и целевой продукт получается неоднородным с содержанием большого числа фазовых составляющих. Образование практически монофазного продукта требует значительного повышения температуры процесса и может быть реализовано в горячем одноосном и изостатическом прессовании [92].

Малопроизводительность данных способов получения матричных образцов заключается в том, что при подготовке исходного образца следует соблюдать точное выполнение всех технологических операций, а также необходимо осуществление длительного нагрева.

Еще один способ спекания, предложенный научным сообществом для производства керамических минералоподобных матричных материалов - искровое плазменное спекание. Суть технологии заключается в многократном использовании электрических искровых разрядов высокой энергии, позволяющих создать высокотемпературную искровую плазму в определенных участках образца, с последующей передачей тепла соседним участкам. Достоинствами данной

методики являются производство высокоплотных материалов за малые промежутки времени [93].

Попытки промышленной реализации технологий холодного прессования с последующим спеканием или горячего прессования со спеканием, а также искрового плазменного спекания не увенчались успехом вследствие высоких энергетических затрат на проведение процесса спекания. Было создано лишь несколько опытно-демонстрационных установок в США и Австралии:

- установка для синтеза керамики типа Синрок методом горячего и одноосного прессования в Австралийской организации ядерной науки и технологии в г. Мельбурн, Австралия;

- опытная установка горячего изостатического прессования в Австралийском институте ядерных технологий в г. Лукас Хайдс, Австралия[22];

- установка холодного прессования и спекания в Национальной лаборатории им. Лоуренса, округ Аламида, США;

- опытно-демонстрационная установка горячего изостатического прессования получения минеральной матрицы в Национальная лаборатория Айдахо, США [83].

1.5.3 Плавильные технологии получения матриц для актиноидных отходов

Использование специальных плавильных установок позволяет достигать высоких температурных режимов, требующихся при изготовлении керамических матричных материалов. Сегодня, такие аппараты планируется использовать для включения высоко- и среднеактивных отходов на территории России, а также в Германии, Японии, США, Южной Кореи и других странах. Существуют различные технологии плавления, такие как индукционная плавка при высоких частотах, микроволновое плавление, плазменное плавление, технология

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; каждый способ обладает рядом достоинств и недостатков [22, 94-101].

Создание оптимальных условий плавления реагентов для образования целевых фаз перовскита, цирконата, фиррита в минералоподобных материалах требует нагрев исходных компонент до температур выше 1000-1500 °С, значительно превышающих температуры остекловывания (фосфатные стекла - 1100-1200 °С, боросиликатные и алюмофосфатные стекла - 900-1000 °С). Синтезированные матричные материалы должны содержать кристаллические фазы гранатов $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, шпинелей MeFe_2O_4 , голландитов $\text{MeBaMn}_6\text{O}_{14}$, бритоцитов $(\text{Me})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$, алюмосиликатов, алюминатов, титанатов, перовскитов и т.д. (здесь Me-металл).

Одна из наиболее перспективных мультифазных керамик Синрок была изготовлена технологией плавления при температуре 1250 °С. В дальнейшем происходили модификации ее состава (тип В и С) и все полученные образцы были также синтезированы посредством метода плавления [81]. Таким образом, при иммобилизации высокоактивных фракций радиоактивных отходов в синтетические аналоги минеральных матричных материалов достигается при высоких температурах плавления компонент, и технология плавления является наиболее простым способом их изготовления.

1.5.3.1 Индукционная плавка в холодном тигле

Применение индукционные системы с холодным тиглем обладает рядом преимуществ по сравнению с другими технологиями плавления [95]:

- высокая удельная производительность благодаря активному гидравлическому режиму, который реализуется вследствие перемешивания расплава вихревыми токами;
- достижение высоких температур (до ~3000 °С);
- легкий монтаж, демонтаж и удаление тигля в случае выхода из строя, обусловленные малыми габаритами и массой;

- отсутствие надобности замены электродов, которые контактируют с расплавом;
- увеличенный срок службы тигля в связи отсутствием контакта расплава со стенками холодного тигля (нахождение гарниссажа (переходный слой частично расплавленной шихты) между расплавом и стенками).

В настоящее время используются два основных способа плавления исходных реагентов в холодном тигле. В первом случае, в тигль размещают блок шихты для осуществления реакции, второй механизм заключается в том, что расплавленную шихты вытягивают аналогично стеклу из тигля с помощью подложки, требуется использование специальных устройств для осуществления слива расплава в емкости.

Механизм осуществления плавления в тигле (рисунок 1.1) основан на взаимодействии электромагнитного поля, исходящего от индуктора через зазоры между секциями, с образующимся расплавом [95]. Глубина проникновения (δ) непосредственно связана с удельным электрическим сопротивлением (ρ), относительной магнитной проницаемостью материала (μ) и частотой тока (f) соотношением:

$$\delta = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad (1.1)$$

при $\delta \leq d/2$, где d – диаметр тигля, $f = 10^5$ - 10^7 Гц, $\mu = 1$ (для немагнитных материалов).

Отсутствие электропроводимости в смеси реагентов требует осуществления процесса нагрева для получения необходимого количества начальной расплавленной массы. В дальнейшем при поглощении излучения от индуктора процесс плавления становится самоподдерживающимся.

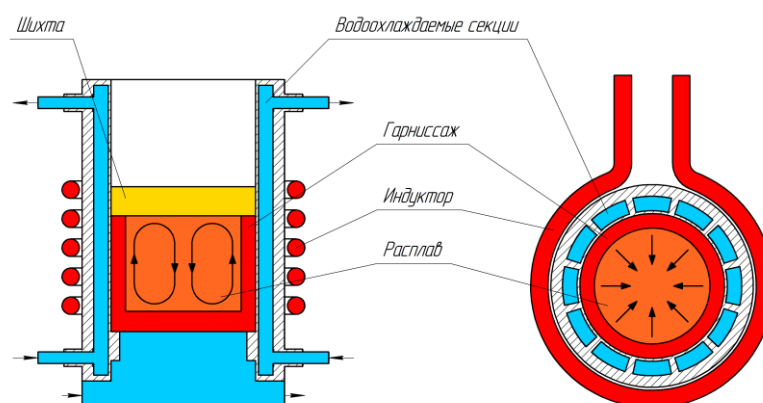


Рисунок 1.1 – Холодный тигель

Существует зависимость частоты электрического тока от диаметра используемого тигля и глубины проникновения излучения в исходную шихту реагентов (см. соотношение 1.1.). Действующие установки промышленного назначения работают в частотном диапазоне до 1,5 МГц, что приводит к уменьшению загружаемого объема реагентов в тигль. Как следствие наблюдается снижение общей производительности установки. В случае использования тиглей в экспериментальном оборудовании применяют высокочастотные излучатели (до 25 МГц). В настоящее время промышленно реализованы установки, работающие на частоте 1,76 МГц. Повышение частотных характеристик индустриального оборудования могло бы позволить увеличить массовый объем продукции, но требуется разработка и стандартизация оборудования под нужды атомной отрасли [95, 96].

Использование механизма плавления для производства матричного материала на основе керамики имеет ряд особенностей. Так требуется учет особенностей процесса фазообразования ряда минералов с кубическим строением решетки. При изотермическом плавлении реагирующих компонентов наблюдается наличие твердых и жидких фаз одинакового состава, дальнейший процесс остывания формирует кристаллическую структуру путем кристаллизации. Данный механизм формирования структуры вещества характерен лишь для индукционной

плавке. Образующиеся соединения имеют характеристики близкие по свойствам для материалов, полученных каменному литью. Такое явление наблюдается в основном у материалов на основе фианита, цирконолита, пирохлора и др.

Анализ литературных источников при исследовании способа изготовления матричного материала на процессы выщелачивания радионуклидов показывает одинаковую химическую устойчивость минералов, синтезированных путем плавления в индукционных системах с холодным тиглем и спеканием. В тоже время существует небольшое отличие в поведении актиноидной фракции: наблюдается снижение в 10-100 раз скоростей выщелачивания трансурановых изотопов. Данный факт может быть объяснен уникальным строением зерен при осуществлении процессов плавления в тигле [90-92].

Исследование особенностей технологии плавления материалов в индукционных тиглях показало, что плавление осуществляется в атмосфере воздуха, соответственно, возможно образование дополнительных фаз с элементами воздушной среды.

Замена атмосферы на менее реакционно-способную, как при применении технологий изостатического и одноосного прессования, не позволяет решить данную проблему. При получении керамических изделий, в состав которых входит молибден, может сформироваться нежелательная фаза повеллита (CaMoO_4), существенно снижающей устойчивость матричного материала к процессам выщелачивания. Аналогичное поведение наблюдается и при присутствии в исходной шихте стронция и цезия [91].

Использование индукционных тиглей для плавления требует проведения специальных подготовительных операций. На поверхность тигля наносят специальные составы для снижения вероятности осуществления протечки жидкой шихты или просыпания твердой. Наличие материала-барьера оказывает влияние на получаемый расплав, загрязняя его и реагируя с ним с образованием дополнительных оксидных фаз щелочных элементов (Na, K и др.). В настоящее

время для покрытия стенок тигля используют жидкое стекло, в таком случае появляются дополнительные фазы соединений бора, кремния, фосфора.

Различия между керамическими материалами, получаемыми плавлением с последующей кристаллизацией, в том числе индукционной плавкой в холодном тигле и методами холодного прессования и спекания, горячего изостатического и одноосного прессования заключаются в следующем [90-92]:

При осуществлении различных процессов, протекающих при высоких температурах и превышающих температуры плавления компонентов, возможно появление испарения. Такое явление характерно не только при плавлении шихты в индукционном тигле, но и при плазменном и микроволновом плавлении. Механизм удержания паров химических реагентов и радиоактивных включений заключается в организации дополнительного охлаждения поверхностей шихты для формирования защитного барьера, не пропускающего их выход за его пределы. Требуется создание и поддержание соответствующих гидродинамических режимов течения охладителя в шихте для стабилизации упрочняющей поверхности.

Кроме того, еще одной проблемой является присутствие остаточных газов в усадочной камере. Затруднение выхода газов обусловлено скоростными режимами плавления, то есть газ не успевает диффундировать сквозь слой материала. Наличие газовых скоплений создает пористую структуру конечного материала, увеличивая площадь поверхности при контакте с водой, и как следствие, повышая скорость выноса радионуклидов при процессах выщелачивания.

1.5.3.2 Микроволновое плавление

В таких странах как Российская Федерация, Великобритания, США, Япония рассматривается возможность получения кристаллических соединений, полифазных керамик и стекол с помощью микроволнового (СВЧ) нагрева. В качестве достоинств этого метода, можно выделить следующие: высокий объемный выход продукта, обусловленный интенсивным поглощением энергии компонентами шихты и радионуклидами; независимость процесса плавления от

месторасположения источника микроволнового излучения; компактность и надежность применяемого оборудования; простота реализации облучения материала.

Несмотря на все достоинства данной технологии, существуют ограничения ее применения для производства иммобилизационных матричных материалов. Колоссальной проблемой применения микроволнового излучения для осуществления плавления исходной шихты реагентов является уменьшение интенсивности проникающего излучения от объема образца. Таким образом, при воздействии на большие матричные блоки возможно наличие непрореагировавших фаз из-за неравномерности распределения температуры в материале [22, 101].

1.5.3.3 Плазменное плавление

Первые исследование возможности применения физики плазмы для осуществления разогрева и последующего плавления различных смесей радионуклидов с реагирующими компонентами с целью получения иммобилизационных матриц были выполнены в 80-х годах XX в. На следующем этапе осуществлялись попытки синтеза кристаллических минерало- и стеклоподобных соединений. К достоинствам данного метода можно отнести следующее: высокие температурные режимы работы, интенсивный массо- и теплообмен. Однако, на практике они оказываются практически не реализуемыми, так как в результате инициирования реакции шихта исходных реагентов взаимодействует только через поверхность материала с плазмой. Для реализации полной трансформации исходных веществ в требуемую структуру необходимы значительные времена взаимодействия, в противном случае наблюдается не гомогенизированный расплав. Совместная реализация технологии плазменного плавления и с использованием индукционных тиглей позволило бы решить данную проблему [90, 93].

1.5.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Под технологией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза понимается разновидность процесса горения экзотермической реакции, протекающего в волновом режиме, при этом выделяющееся тепло передается послойно к менее нагретым участкам. Максимально реализуемые температуры при СВ-синтезе неорганических систем лежат в широких диапазонах 500 - 3500 °С, что превышает температурные режимы, происходящие при индукционном плавлении и спекании. Процесс технологического горения осуществим в разнообразных исходных системах: газ-газ, порошок-жидкость и порошок-порошок, синтезировано более 500 различных соединений [24]. В качестве реагентов наиболее часто используют алюминий, железо, графит, никель, титан, молибден, магний, цирконий и оксиды перечисленных элементов [25, 26]. При создании СВС шихты требуется не только подбор соответствующих химических реагентов, но и анализируются условия их подготовки – размер частиц, температура подогрева, плотность шихты, атмосфера реакции (инертный или реагирующий газ, вакуум) и т.д. Возможно добавление различных инертных добавок или материалов-наполнителей, при этом необходимо учитывать максимальную степень содержания, влияющую на протекание в реакции синтеза. Превышение критических пределов разбавления может спровоцировать преждевременное окончание синтеза и частичное реагирование компонентов шихты [24].

Исследование разновидностей реакций СВ-синтеза показало возможность использования минеральных соединений в качестве начальных компонентов реакции, при этом требуется проведение анализа их взаимодействия между собой и способности трансформации в функциональный материал [27].

Для осуществления реакции СВС используется два основных механизма зажигания: локальный, осуществляемый подводом интенсивного теплового потока, или путем прогрева всего объема исходной шихты до определенных температур зажигания.

Анализ существующих работ по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу минералоподобных матричных соединений доказывает возможность получения различных керамических соединений на основе керметов, пироксенов, цирконатов и др. [98-100]. В значительной части существующие исследования рассматривают сложно-реализуемые химические превращения, требующие создания определенных условий протекания, а также применения комплексных систем с большим исходным числом реагентов. Сведений об экспериментальном исследовании и промышленном освоении метода СВС алюминатных перовскитных матриц в литературе не обнаружено.

Основными достоинствами технология СВС по сравнению с традиционными методами получения высокотемпературных соединений заключаются в следующем [25-27]:

- Простота технологических операций и используемого оборудования. Как правило, для реализации процесса горения необходим подбор исходных реагентов с последующим анализом условий подготовки шихты. Далее осуществляется прессование компонентов с целью получения образцов нужной плотности. Затем образцы подвергаются прогреву и инициируют реакцию синтеза.

- Низкие энергетические затраты на проведение синтеза. Процесс осуществляется за счет внутренней энергии реагентов.

- Высокая продуктивность. Распространение фронта волны горения по образцу происходит в диапазоне от 1 мм/с до 1 см/с в зависимости от типа реагентов и реакции синтеза, что превышает скорости образования всех существующих промышленных технологий.

- Термодесорбция летучих примесей. Развиваемые в процессе реакции максимальные температуры могут превышать несколько тысяч градусов, что позволяет примесям с низкой температурой кипения полностью улетучиваться, создавая продукт высокой чистоты.

1.6 Выводы по главе

1. Одним из негативных результатов деятельности предприятий ядерно-топливного комплекса является аккумуляция больших объемов радиоактивных отходов. Наиболее опасными среди них – высокоактивные отходы, содержащие актиноидную фракцию и их продукты распада.

2. В настоящее время наиболее широкое применение получили иммобилизационные материалы на основе боросиликатных и фосфатных стекол. Тем не менее, использование стеклянных матриц, содержащих долгоживущие радионуклиды высокоактивной фракции отходов и отработанного ядерного топлива, не могут гарантировать экологически безопасную и надежную их изоляцию от окружающей среды при долговременном хранении вследствие недостаточной химической устойчивости и склонности к спонтанной кристаллизации при повышенных температурах. Анализ перспективных матричных материалов показал, что искусственные аналоги природных минералов являются наиболее оптимальными с точки зрения иммобилизационных характеристик. Исследование модификаций мультифазной керамики Synroc позволяет выделить алюминатный перовскит в качестве матрицы актиноидов.

3. Существующие методы получения минеральных матричных материалов, такие как золь-гель процесс, спекание и плавильные технологии, обладают рядом существенных недостатков и сопровождаются сложными технологическими процессами, и в настоящее время промышленно не реализованы. К одному из альтернативных методов получения материалов для иммобилизации радиоактивных отходов относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Основным преимуществом СВС является возможность получения материалов с заранее заданными свойствами и высокой чистотой конечного продукта, низкое энергопотребление и возможность управления процессом на всех этапах синтеза.

Глава 2 Характеристика исходных материалов, методы исследования, техника эксперимента и методология работы

Глава посвящена рассмотрению основных методов определения характеристик синтезированных матричных материалов и описанию методологии проведения исследований. Для достижения поставленной цели диссертационной работы и решения необходимых задач были выбраны разнообразные методики, совместное применение которых позволяет корректно определить температурные режимы горения, фазовый состав разрабатываемого материала, химические и прочностные характеристики.

2.1 Характеристика исходных материалов

Исходными реагентами при осуществлении процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза матричного материала на основе алюмината неодима являлись промышленно изготовленные порошки оксида алюминия, оксида неодима, алюминия, никеля:

- оксид неодима марки х.ч., ТУ 48-4-186-72;
- оксид алюминия ГОСТ 8136 марки АОА-2;
- никель марки ПНК–ОТ1;
- алюминий марки ПА–4.

Основной идеей получения данного материала являлось реализация экзотермической реакции горения никель-алюминиевой шихты при включении в нее реагирующих компонентов оксидов:



Процесс образования конечных компонентов носит двухстадийный характер и протекает по следующим каналам реакций:



В качестве имитаторов актиноидов возможно использование различных лантаноидов. Особенность построения электронных уровней и формирования валентности у данных семейств практически идентично. При детальном рассмотрении заполнения электронами 4f- атомного уровня лантаноидов наблюдается отсутствие влияния на состояние валентных электронов. Заполнение электронной структуры данных атомов должно сначала осуществляться за счет расположения электронов на 5d-оболочке, а за тем заполнение 4f-подуровня. Однако, малая энергия связи электронов нарушает данный порядок и происходит обратный процесс. Квантовые состояния для электронов 4f- и 5d- уровней довольно близки, благодаря чему происходит перенаправление одного электрона с 4f- на 5d- подуровень. Данный электрон так же принимает участие в образовании валентности как и другие, расположенные на 5d-оболочке, электроны. Наблюдается изменение валентности и степени окисления актиноидов на значение +3. Электроны 4f-оболочки не учувствуют в образовании химических связей.

Валентность и химические свойства семейства актиноидов обусловлены заполнением третьего наружного 5f-подуровня, при этом строение выше и ниже лежащих уровней остается постоянным и не оказывает какого-либо влияния на валентность. Это и служит причиной близости химических свойств актиноидов [3].

В данной работе оксид неодима Nd_2O_3 использовался в качестве имитатора трехвалентных актиноидов (Pu_2O_3 , Am_2O_3 , Cm_2O_3 , и др.).

2.2 Оборудование и режимы СВ-синтеза матричного материала на основе алюмината неодима

Для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза разрабатываемого матричного материала требовалось осуществить следующие этапы:

1. Подготовка основного сырья в необходимых пропорциях согласно стехиометрии уравнения (2.2). Массовое содержание компонентов для образования

шихты должно быть следующим: Al и Ni – 31,5 и 68,5 % масс. соответственно; к ним добавляется 40 % масс. реагирующих компонентов оксидов неодима и алюминия в соотношении 3,3 : 1.

2. Следующим этапом является размещение полученной шихты в кубическом смесителе марки AR 403 All-Purpose Equipment, производства Германии, представляющей собой полый вращающийся куб с тремя стержнями из нержавеющей стали (рисунок 2.1), позволяющими интенсифицировать равномерность смешивания компонентов, для гомогенизации шихты в течение 30 минут.



Рисунок 2.1 – Кубический миксер AR 403 All-Purpose Equipment

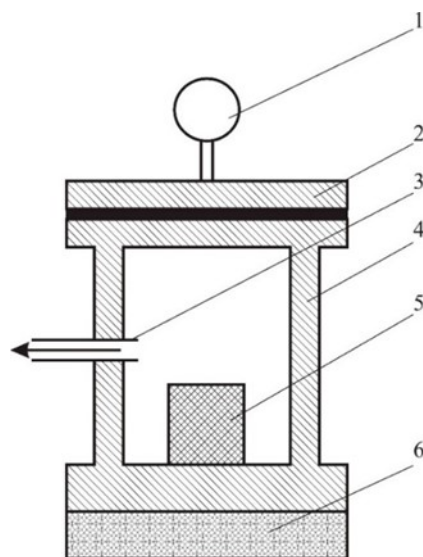


Рисунок 2.2 Сушильный аппарат: 1 – манометр; 2 – крышка камеры; 3 – штуцер; 4 – стальная камера; 5 – кювета с шихтой; 6 – нагревательный элемент

3. После смешивания исходная шихта подвергалась сушке в условиях остаточного давления, равного 300 Па, в течении 3 часов при температуре порядка 350-400 К (рисунок 2.2) с целью удаления излишков влаги и предотвращения дополнительного фазообразования.

4. Следующим этапом подготовки шихты является получение образцов требуемой плотности. Щита компонентов помещалась в стальные пресс-формы для формирования цилиндрических образцов диаметром 25 мм и высотой 12-15 мм. На

Прессование осуществлялось с помощью гидравлического пресса типа ПГЛ-12, используемом в производственных и аналитических лабораториях, при варьировании приложенного давления от 15 до 40 МПа с шагом в 5 МПа. Время выдержки составляло 30 мин.

5. Запрессованные образцы размещались в лабораторную установку, включающую в себя СВС-реактор (рисунок 2.3), с целью осуществления равномерного прогрева и уменьшения неравномерности градиента температур в процессе проведения синтеза. Подогрев образца реализовывался с помощью вольфрамовой нити, подключенной к системе подачи электрического тока.

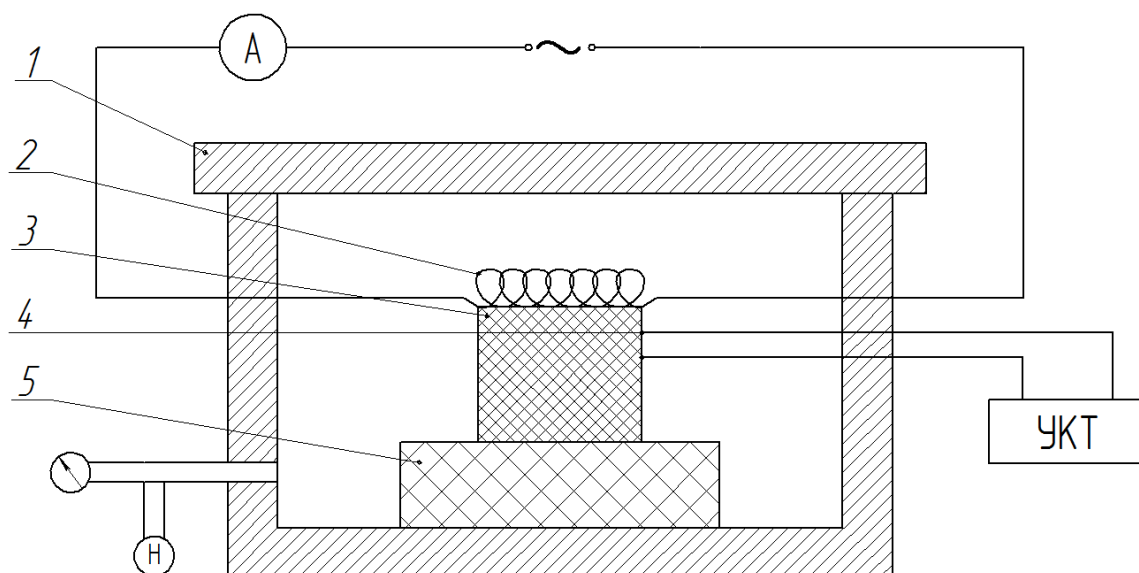


Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки для получения СВС–материалов: 1 – крышка реактора; 2 – вольфрамовая нить; 3 – термопара; 4 – синтезируемый образец; 5 – несгораемая подставка

6. Синтез осуществлялся в условиях остаточного давления (300 Па). Детектирование температурных режимов горения проводилась с помощью вольфрам-рениевых термопар, подключенных к многоканальному счетчику импульсов Овен СИ8, с записью данных персональным компьютером.

2.3 Методы исследования свойств матричных материалов на основе NdAlO_3 , полученных в режиме СВС

Проведение исследований влияния качественных и количественных параметров и характеристик подготовки шихты компонентов на процессы горения рассматриваемой системы, фазообразования целевого продукта и его конечные свойства, требуется применение различных лабораторных техник и экспериментов. Так, например, для определения закономерностей влияние содержания реагирующих компонентов на фазовый состав матричного материала, синтезированные образцы подвергались рентгенофазовому анализу. При определении гидролитической стабильности выщелачивающий раствор исследовался масс-спектрометрическим методом с целью выявления количественных значений матричных элементов. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к матричному материалу были проанализированы механические характеристики образцов.

2.3.1 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

За последнее время метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой является одним из наиболее часто используемых в различных направлениях исследований. ИСП-МС на данный момент является многофункциональной технологией анализа элементного и изотопного состава вещества [102]. Этот метод характеризуется как довольно быстрый, эффективный и высокочувствительный по сравнению с другими методами, которые направлены на определение различных элементов в большом диапазоне концентраций. ИСП-МС пригоден для проведения экспериментов с жидкими, твердыми и газообразными веществами, которые можно использовать в различных направлениях, таких как: экология, медицина, биология, геология и геохимия, криминалистика, фармацевтика, пищевая, полупроводниковая, металлургическая,

химическая, а также довольно важная ядерная промышленность и прочее [103-105].

Второй, но не менее важной задачей, является определение изотопного состава различных элементов с высокой точностью концентрации изотопов вещества.

Успешное использование метода ИСП-МС связано с достаточной стабильностью ионного источника (индуктивно связанная плазма) и большой эффективностью ионизации атомов в нем.

Данный метод позволяет определить практически все элементы периодической системы, но этот метод редко используют для таких элементов как: H, He, C, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr, Xe [104].

Для анализа концентрации выщелачиваемых образцов использовался ИСП-МС Agilent 7700x ICP-MS, представленный на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Agilent 7700x ICP-MS

Отбор конденсированной фазы производится с помощью способа лазерной абляции, который позволяет избежать этапа пробоподготовки и увеличить диапазон использования метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Взаимодействие с поверхностными слоями пробы с практически моментальным нагревом участка, на который воздействует лазер, осуществляется

путем направленного воздействия потоков лазерного излучения на исследуемый образец. Это приводит к тому, что происходит взрывообразное термическое испарение пробы с дальнейшим образованием плазменного факела. В плазме осуществляются процессы испарения реагентов, диссоциация химических соединений с последующим распадом на атомные структуры и дальнейшая их ионизация. Итогом является получение двухфазной системы, состоящей из газообразной фазы и мелкодисперсного аэрозоля, переносимого потоком газообразной среды в зону индуктивно связанного разряда плазмы. Полученные ионы и атомы непрореагирующих веществ выносятся из зоны факела и проходят через систему конусов с перфорацией системой откачки для осуществления анализа изотопного состава.

Источником ионов ИСП-МС является горелка с индуктивно связанной плазмой, в которой и осуществляется ионизация пробы. Как уже было сказано выше, проба подается в виде аэрозоля или газа в инжектор, который находится в центре горелки. Температура плазмы составляет от 6000 до 8000°С. Плазменный факел зажигается при помощи высоковольтного разряда и специально предназначенного электрода в ИСП-горелке, которая состоит из двух концентрических кварцевых трубок и центральной трубки-инжектора, через которые протекает аргон. Мощность к горелке сообщается от радиочастного (27-40 МГц) генератора через спиральную катушку-индуктор. Данный индуктор создает поле, которое удерживает плазму внутри горелки. ИСП-плазма динамически поддерживается и стационарна вследствие того, что, размеры горелки, расход аргона и сообщаемая мощность в достаточной мере согласованы.

2.3.2 Методика определения площади удельной поверхности

Гидролитическая устойчивость материалов напрямую зависит от структуры поверхности, так как наличие большого числа пор позволяет существенно увеличить площадь контакта между подвергшимся воздействию материалом и

веществом-выщелачивателем. Использование площади геометрической поверхности при расчетах скоростей выщелачивания может привести к занижению результатов по сравнению со значением полной площадью поверхности, рассчитанной с учетом ее особенностей.

Для определения полной площади поверхности матричного материала на основе алюмината неодима проводилось измерение удельной площади поверхности с помощью сорбционных волюметрических анализаторов, основанных на методе низкотемпературной адсорбции азота. Методика исследования заключается в анализе сорбционной способности твердого тела при постепенном увеличении давления и постоянном значении криогенной температуры [106].

Первоначально исследуемый материал проходил стадию нагрева до температуры 220°C в течение 1 часа в условиях динамической газовой среды в аппарате предварительной подготовки образцов SorbiPrep приборного комплекса СОРБИ-М (рис. 2.5) для уменьшения загрязненности поверхности и дегазации. Далее, после прохождения процедуры очистки, подавался адсорбирующийся газ для образования монослоя. В качестве газа-адсорбата использовался азот ГОСТ 9293-74, в качестве газа-носителя использовался гелий высокой чистоты (ТУ 0271-001-45905715-02).

Удельная площадь поверхности исследуемых образцов определялась из изотерм в модели Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ-метод) [107]. В этом методе поверхность образца описывается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест.

Удельную площадь поверхности S вещества рассчитывалась в соответствии с весом конденсированного монослоя газа W_m и массы навески w по уравнению:

$$S = \frac{W_m N A_{CS}}{Mw},$$

где W_m – вес монослоя, м²/г; M – молекулярная масса адсорбата, г/моль, N – число Авогадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; A_{CS} – площадь поперечного сечения азота, м².



Рисунок 2.5 – Прибор для измерения удельной поверхности пористых материалов серии СОРБИ-М

Вес монослоя адсорбата W_m определялся из наклона s и отрезка i , отсекаемого прямой на оси ординат измеренной изотермы БЭТ лабораторным комплексом в соответствии с соотношением:

$$W_m = \frac{1}{s+i}.$$

2.3.3 Методика рентгенофазового анализа

Характерные трудности, возникающие при синтезировании различных материалов, заключаются в получении конечного продукта требуемой чистоты, т.к. возможно образование промежуточных фаз по различным каналам реакций, зависящих от температуры синтеза и ее равномерного распределения по всему объему образца. Кроме того, в случае не достижения необходимых температур исходные вещества могут вообще не прореагировать. Немаловажно отметить и вероятность включения посторонних примесей: при процессах горения на воздухе могут образоваться посторонние фазы, полученные при взаимодействии шихты с компонентами воздуха.

С целью определения фазового состава все синтезируемые образцы матричного материала на основе алюмината неодима были подвергнуты рентгенофазовому анализу [108].

Сущность данного метода заключается в идентификации фазовых

составляющих смеси компонентов или образцов, а также детерминирование количественных характеристик путем анализа дифракционной картины. Наличие строго определенных структурных особенностей материалов с кристаллическим строением позволяет выявлять наличие той или иной фазы. Вследствие соизмеримости межатомного расстояния в кристаллической решетке и длиной волны рентгеновского излучения, можно предположить, что атомы представляют некую дифракционную решетку. Следовательно, при взаимодействии рентгеновских лучей с атомом происходит изотропное рассеяние в виде концентрированных волн, при этом энергия этого излучения рассеивается неравномерно: усиливается по одним направлениям, где разность хода излучения равна целому числу волн, и ослабляется по другим. Принято полагать, что волны образуются вследствие дифракции [109].

Условие дифракции рентгеновских лучей имеет вид [110]:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda,$$

где n – порядок отражения ($n=1,2,3..$).

Это условие используется для расчета характеристикой кристаллической решетки – межплоскостных расстояний. Выполнение условия Вульфа-Брегга при регистрации изменения угла падения рентгеновского излучения характеризуется возникновением максимума. Его интенсивность зависит от количества атомов, составляющих семейство плоскостей и является количественной характеристикой изучаемого объекта. Так как каждому исследуемому соединению характерна соответствующая рентгенограмма, состоящая из набора определенных максимумов с различной интенсивностью, то качественного анализа сводится к сравнению данных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, полученными для большинства известных кристаллических соединений.

На рисунках 2.6 и 2.7 представлен рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 с $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения, использованный в данной работе для получения рентгенограмм синтезированного матричного материала.



Рисунок 2.6 – Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000

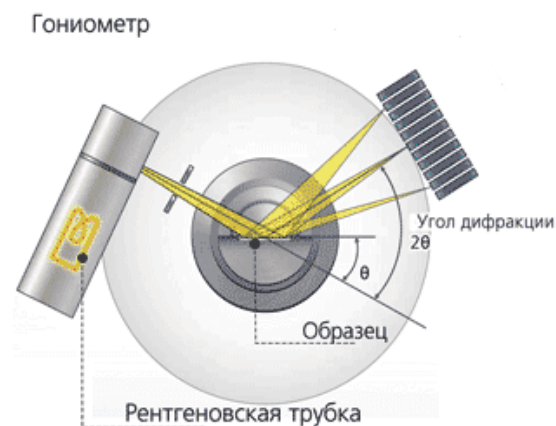


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра

Образец размещался в центре окружности, по которой перемещались детектор и источник рентгеновского излучения. Для получения рентгенограммы исследуемого материала, он поворачивался с детектором так, чтобы поверхность образца находилась всегда по касательной к окружности фокусировки, где размещается фокус рентгеновской трубки и центр образца.

Рентгеновский луч отражается от образца и попадает на счетчик, где преобразуется в излучение в электрический сигнал, регистрируемый пересчетной схемой, и записывается в отчет об измерении для последующего сравнения с эталонной библиотекой и идентификацией фазового состава.

С целью повышения точности измерений скоростные характеристики прибора составляли порядка одного градуса за 60 секунд при варьировании от 10 до 90 град. Перемещение положения рентгеновского луча осуществлялось с помощью гониометра.

При определении фазового состава синтезированных матричных образцов на основе алюмината неодима использовалась методика измерения интенсивностей в различных точках дифрактограммы с помощью аналитических функций и применении базы данных порошковой дифракции JCPDS.

2.3.4 Определение прочности образцов

Основным параметром, использованным для описания прочностных характеристик матричного материала на основе алюмината неодима, является предел прочности на сжатие $\sigma_{сж}$, использующийся для оценки механических свойств металлических и керамических материалов.

Испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 5982, представленной на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Универсальная испытательная машина INSTRON 5982

Синтезированные образцы цилиндрической формы размещались между двумя захватами, далее к ним применялось рабочие нагрузки. С помощью полученных диаграмм сжатия вычислялись характеристики прочности.

2.3.5 Определение гидrolитической стабильности

Исследование образцов на выщелачивание осуществлялось в соответствии с рекомендациями МАГАТЭ, базируясь на методе МСС-1 [111].

Анализу подвергались монолитные образцы с правильной геометрической формой. Для очистки образцов от механических загрязнений их погружали в

промывочный раствор на 5 – 7 с. В качестве промывочного раствора был использован этиловый спирт. Промытый образец высушивался на воздухе в течение 30 мин. Опыты по выщелачиванию проводились в статическом режиме на оборудовании, представленном на рисунке 2.9.

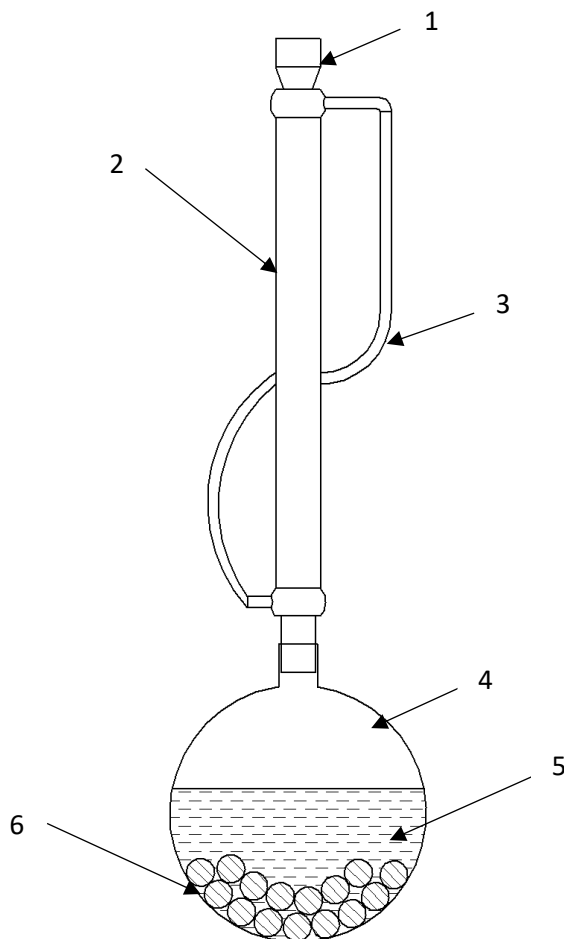


Рисунок 2.9 – Лабораторное оборудование для осуществления процесса выщелачивания: 1 – горловина с крышкой; 2 – холодильник Либиха прямого типа; 3 – сифонная трубка; 4 – реакционная колба; 5 – выщелачивающий раствор; 6 – исследуемый образец.

Оборудование представляет собой лабораторный холодильник Либиха прямого типа (2), выполненный из термостойкого и химически устойчивого стекла высокого качества, позволяющему холодильнику выдерживать перепады температуры в широком диапазоне. Длина холодильника составляет 20 см. Изделие используется для перегонки жидкостей с температурой кипения до 160 °С и отличается высокой эффективностью в эксплуатации, а также простой

конструкцией. Холодильник соединен с реакционной колбой объемом 250 мл (4), с круглым дном и горловиной, изготовленной из термостойкого стекла и выдерживающей длительный и сильный нагрев до 250 °С, а также большие перепады температур.

В колбе размещался испытуемый матричный материал (6) на основе алюмината неодима, полученный в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Через горловину (1) подавался выщелачивающий раствор (5) из расчета 5 мл/г, далее горловина закрывалась пробкой. В качестве выщелачивателя использовалась дистиллированная вода. Далее аппарат размещался над нагревательным элементом для достижения температуры дистиллированной воды 90 ± 1 °С и последующим поддержанием температуры в течение рекомендуемого периода времени (до 28 сут.). Пар, образующийся в колбе при кипении воды, поступает в верхнюю часть обратного холодильника, конденсат стекает в колбу по стенкам холодильника и сифонной трубке (3).

2.3.6 Определение влияния дозовых нагрузок на изменение характеристик матричного материала

В процессе длительного захоронения матричного материала с включенными в него радиоактивными элементами возможно изменение прочностных, химических и физических характеристик, так и микроструктуры структуры материала вследствие непрекращающейся радиоактивной трансформации радиоизотопов. Для имитации процессов, протекающих в матричном материале, синтезированные образцы размещались в центральном канале №2 исследовательского реактора ИРТ-Т Учебно-научного центра «Исследовательский ядерный реактор» Томского политехнического университета.

Облучения происходило потоком быстрых нейтронов $\Phi = 10^{14}$ н/см²*с и набора флюенсов с максимальной величиной, равной $9,2 \cdot 10^{19}$ н/см².

2.4. Методология работы

Исследования выполнены с использованием фундаментальных основ и закономерностей современного материаловедения и физической химии и опираются на работы ведущих ученых в исследуемой области.

Основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в теоретически обоснованном формулировании научной гипотезы, планировании и выполнении экспериментов, связанных с получением матричного материала, выявлении критериев качества готового изделия, описании закономерностей его получения. Методологическая схема исследования представлена на рис. 2.10.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованных лабораторий ТПУ, необходимым числом проб и образцов в сериях для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95.



Рисунок 2.10 – Методологическая схема работы

2.5 Выводы по главе

1. В качестве основного объекта исследования был выбран матричный материал на основе алюмината неодима, полученный в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Ni-Al путем включения в шихту компонентов оксидов Nd_2O_3 и Al_2O_3 , при этом оксид неодима имитировал актиноидную фракцию высокоактивных радиоактивных отходов.

2. Для определения морфологического состава, химической устойчивости и исследования прочностных характеристик синтезированные образцы подвергались физико-химическим методам анализа: рентгенофазовый анализ, измерение удельной площади поверхности, исследование образцов на механическую прочность, тестирование устойчивости к выщелачиванию водой по методу МСС-1.

3. Для исследования изменения основных характеристик синтезированного матричного материала в условиях имитации захоронения в геологические формации образцы обучались потоками ионизирующего излучения в Исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т.

Глава 3 Основы метода получения матричного материала на основе перовскита методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

3.1 Теоретический анализ возможности синтеза материала в режиме технологического горения

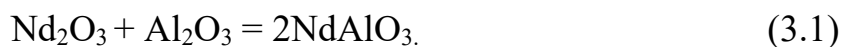
В данной главе рассмотрен термодинамический расчет получения алюмината неодима из оксидов неодима и алюминия, доказана возможность осуществления такой реакции лишь при определенных условиях и представлена методика определения принципиальной возможности осуществления СВ-синтеза как сложных, так и простых систем, при ее разбавлении. Основу методики составляет расчетно-теоретический анализ адиабатической температуры горения. Такой подход позволяет не только спрогнозировать возможность горения системы, но и определить необходимые условия его проведения. Разработанная методика позволила изучить закономерности протекания процесса синтеза металлокерамических материалов на основе алюмината неодима.

3.1.1 Термодинамический расчет синтеза алюмината неодима из оксидов

Объединенный количественный критерий принципиальной осуществимости процесса, с помощью которого определяется, как далеко идет процесс, можно ли увеличить степень превращения исходных веществ в продукты реакции, как влияют на течение процесса температура, давление и другие факторы, можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении, ввел американский ученый Дж. Гиббс в виде новой термодинамической функции, впоследствии названной энергией Гиббса ΔG° [112]. Термодинамический анализ данного соотношения показывает, что условие $\Delta G^\circ < 0$ есть критерий возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. При $\Delta G^\circ > 0$ протекание реакции в прямом направлении невозможно. Если же $\Delta G^\circ = 0$,

наступает термодинамическое равновесие. Следовательно, свободная энергия Гиббса является критерием протекания химического процесса [113].

Для первоначальной оценки возможности протекания реакции:



был произведен приближенный расчет значения стандартной энергии Гиббса как суммарного эффекта энтальпийного и энтропийного факторов с учетом второго приближения Улиха [114]:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ - \Delta C_p \cdot T \cdot f(T),$$

$$f(T) = \ln(T/298) + 298/T - 1,$$

где ΔH° – стандартное изменение энтальпии;

ΔS° – стандартное изменение энтропии;

ΔC_p – стандартное изменение теплоёмкости;

T – температура процесса.

Индивидуальные термодинамические характеристики соединений, участвующих в реакции приведены в таблице 3.1 [115-117].

Таблица 3.1 Индивидуальные термодинамические характеристики соединений

Вещество	Nd_2O_3	Al_2O_3	NdAlO_3
ΔH_{298}° , (кДж · моль ⁻¹)	-1796,61	-1675,27	-277,90
ΔS_{298}° , (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹)	158,57	50,91	105,11
$C_p(T)$, (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹)	$-1,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 +$ $+117,10 + 28,13 \cdot T$	$-1,44 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ $+20,42 + 0,24 \cdot T$	—

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости NdAlO_3 бралась из статьи [118].

Графическая зависимость энергии Гиббса от температуры представлена на рисунке 3.1, значения величины энергии Гиббса при различных температурах сведены в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 Изменение энергии Гиббса реакции 3.1 при различных температурах

T, K	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
$\Delta G^{\circ}(T),$ кДж/моль	2911,56	2907,00	2902,44	2897,88	2893,22	2888,76	2884,20	2879,64
T, K	2000	5000	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	$1,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,28 \cdot 10^5$
$\Delta G^{\circ}(T),$ кДж/моль	2872,80	2804,40	2690,40	1778,32	638,38	410,64	182,97	-2,28

Значения энергии Гиббса реакции образования алюмината неодима из оксидов неодима и алюминия практически во всем диапазоне температур положительны, следовательно, реакция термодинамически невозможна.

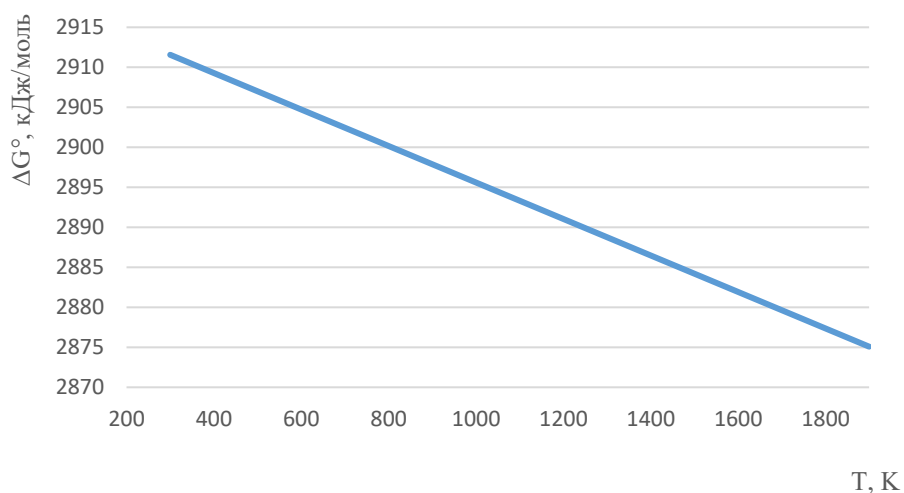


Рисунок 3.1 Зависимость энергий Гиббса реакции образования алюмината неодима от температуры

Однако, экспериментальные исследования ряда авторов по синтезу различных алюминатов [119-122] опровергают данный факт, следовательно, полученные результаты термодинамического расчета энергии Гиббса алюмината

неодима из системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ является некорректным и вероятнее всего в связи с неточностью известных данных: термодинамических свойствах реагентов, энтальпий, энтропий образования, теплоемкостей и тд.

Работы О. Фабричной и Г. Сейферта [123,124], а также С. Хуанга и О. Ван дер Биста [125] предлагают использовать полуэмпирический подход нахождения энергии Гиббса данной системы в соответствии с таблицей 3.3. Такой метод показывает достаточно хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными.

Таблица 3.3 Фазовое описание системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Фаза	Подрешеточная модель	Описание фазы
Nd_2O_3	$(\text{Nd}^{+3})_2(\text{O}^{2-})_3$	$\Delta G^\circ (\text{Nd}_2\text{O}_3) = -1847329 + 637,424 \cdot T - 116,358 \cdot T \cdot \ln(T)$
Al_2O_3	$(\text{Al}^{+3})_2(\text{O}^{2-})_3$	$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{corund}}$
NdAlO_3	$(\text{Nd}^{+3})(\text{Al}^{+3})(\text{O}^{2-})_3$	$\Delta G^\circ (\text{NdAlO}_3) = 0,5 \cdot \Delta G^\circ (\text{Nd}_2\text{O}_3) + 0,5 \cdot \Delta G^\circ_{\text{corund}} - 41197 - 15,794 \cdot T$
G_{corund}	298,14 > T > 600	$\Delta G^\circ_{\text{corund}} = -1707351 + 448,021 \cdot T - 67,4804 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,06747 \cdot T^2 + 1,4205433 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 938780/T$
	600 > T > 1500	$\Delta G^\circ_{\text{corund}} = -1724886 + 754,856 \cdot T - 116,258 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,0072257 \cdot T^2 + 2,78532 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 2120700/T$
	1500 > T > 3000	$\Delta G^\circ_{\text{corund}} = -1772163 + 1053,454 \cdot T - 156,058 \cdot T \cdot \ln(T) + 0,007091 \cdot T^2 - 6,29402 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 12366650/T$

Базируясь на вышеописанной таблице, можно получить зависимость энергии Гиббса от температуры для рассматриваемой реакции получения алюмината неодима.

Так, в диапазоне температур 298,14 – 600 К необходимо использовать следующее соотношение:

$$\Delta G^\circ(\text{NdAlO}_3) = -1818537 + 529,925 \cdot T - 91,919 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,0337 \cdot T^2 + 0,7103 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 469390/T.$$

При изменении температуры в пределах 600 – 1500 К, значение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G^\circ(\text{NdAlO}_3) = -1827304,5 + 680,343 \cdot T - 116,308 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,00361 \cdot T^2 + 1,39266 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 1060350/T,$$

Дальнейшее увеличение температуры до 3000 К приводит к выражению:

$$\Delta G^\circ(\text{NdAlO}_3) = -1850942,5 + 826,645 \cdot T - 136,208 \cdot T \cdot \ln(T) + 0,0035455 \cdot T^2 - 3,14701 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 6183325/T.$$

Графическая зависимость энергии Гиббса от температуры в соответствии с описанными выше полуэмпирическими выражениями для системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена на рисунке 3.2.

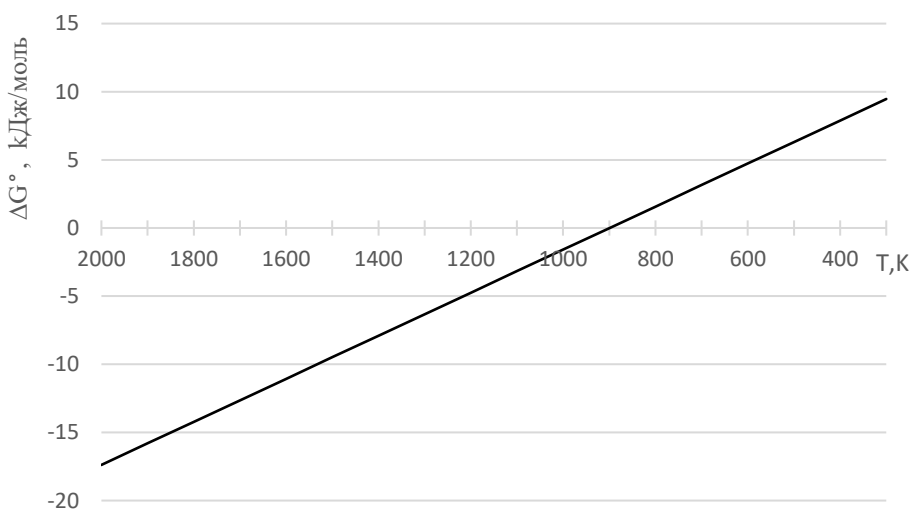


Рисунок 3.2 Зависимость энергии Гиббса от температуры, рассчитанная в соответствии с полуэмпирическими формулами

Как видно из графика, реакция получения алюмината неодима возможна лишь при температуре около 900 К и выше, что достаточно точно согласуется с экспериментальными данными ряда работ по синтезу NdAlO_3 .

Для осуществления процесса синтеза методом СВС необходимо, чтобы рассматриваемая реакция была экзотермической, так как только в этом случае возможна реализация автоволнового режима горения, при котором выделяющееся тепло передается от слоя к слою путем теплопередачи. Следовательно, необходимо

использование дополнительной СВС-реакции с большим энергетическим выходом, при которой часть тепловыделения будет поглощаться системой $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для необходимого разогрева исходных оксидов и последующего образования алюмината неодима.

3.1.2 Обоснование применимости СВС-реакций для синтеза NdAlO_3

Из всего разнообразия процессов и продуктов СВС-реакций можно выделить следующие основные реакции с образованием: карбидов (TiC_x , WC , ZrC_x), боридов (Ti_xB_y , TaB_x , MoB), силицидов (TiSi , ZrSi , WSi), интерметаллидов (Ni_xAl_y , TiAl , TiNi), керамики (BN , Si_3N_4) [27].

Выбор композиции должен определяться не только энергетическим выходом реакции синтеза, но и комплексом свойств образующегося соединения, обеспечивающих практическую полезность его применения в качестве матричного каркаса. Так, например, многие силициды имеют высокую жаростойкость, бориды повышают стойкость к износу, станниды обладают сверхпроводящими свойствами и т.д.

Другим критерием выбора является то, что образующиеся продукты не должны иметь большое количество фазовых составляющих, при этом у конечных продуктов температура плавления должна быть ниже развивающихся в процессе синтеза. Это требование обусловлено тем, что при выполнении указанного условия возможно образование в структуре материала продукта в жидкой фазе, что, в свою очередь, позволяет в объеме образца при его остывании создать упрочняющий каркас, представляющий собой матрицу, диспергированную включениями требуемых фазовых составляющих.

Кроме того, температура синтеза не должна превышать температуру плавления алюмината неодима (2543 К) более чем на 100 К, так как при дальнейшем повышении температуры возможно его разложение [126]. Количество

компонентов и их элементарный состав не должно оказывать существенного влияния на гидролитические свойства матрицы на основе алюмината неодима.

Наиболее распространенные СВС-реакции с большим энергетическим выходом и подходящие к вышеописанным критериям представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 СВС-реакции с высоким энергетическим выходом [127, 128]

Реакция	Q, кДж/г
$\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$	4,02
$\text{V} + 2\text{B} = \text{VB}_2$	2,81
$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	3,08
$\text{Ti} + 2\text{Si} = \text{TiSi}_2$	1,31
$\text{Zr} + \text{N} = \text{ZrN}$	3,41
$\text{Ni} + \text{Al} = \text{NiAl}$	1,37

Например, диборид титана обладает исключительной твердостью, устойчив в водных и кислотных растворах, в процессе окисления на его поверхности образуется стекловидная пленка, являющаяся дополнительным барьером к процессам выщелачивания [129-132]. VB_2 , как и всем боридам пятой группы, присущи высокая химическая и гидролитическая стойкость, твердость, механическая прочность [130, 131]. Карбид титана является довольно стабильным соединением, свидетельством чего служат высокие температура плавления и теплота образования (3260°C и $-184,76$ кДж/моль соответственно [133]). На прочностные свойства особенно сильно влияет пористость конечного материала, зависящая от способа его получения. TiC как и TiSi_2 устойчив к агрессивным средам, коррозионностоек, что обеспечивает их широкое применение в различных областях науки и техники [134, 135]. Нитрид циркония – материал с высокой твердостью, имеет высокую устойчивость к процессам выщелачивания и износу [136]. NiAl обладает низкой плотностью, высокой температурой плавления, хорошей стойкостью к окислению и коррозии. При синтезе NiAl возможно получение дополнительных фаз – Ni_2Al_3 , NiAl_3 , Ni_3Al – значительно повышающие

его прочностные характеристики вследствие искажения кристаллической решетки [128].

Зависимость максимальной температуры процесса горения от начальной температуры и степени разбавления исходного состава имеют особое значение при изучении реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Так, например, при превышении некоторого предельного значения разбавления реакция синтеза может вообще не реализоваться, или в процессе синтеза «погаснуть». Следовательно, при исследовании применимости реакций, представленных в таблице, необходимо учитывать также и критерии осуществления СВС-реакций.

3.1.3 Критерии осуществления СВС-реакций

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез представляет собой сильно экзотермическое взаимодействие химических элементов и их соединений в конденсированном состоянии в режиме горения [24]. Возможность протекания синтеза зависит от многих факторов: агрегатного состояния реагентов и конечных продуктов горения, кинетики химической реакции, внешних условий, при которых протекал синтез и др. Однако, в принципиальном отношении решение данной проблемы является общим для всех случаев.

Существующие модели, описывающие кинетику реакций горения в конденсированной фазе, рассматривают лишь простейшие одностадийные случаи и не дают возможности детального описания всех химических реакций, протекающих в волне горения реальных систем.

Дополнительная сложность определения критериев горения возникает ввиду отсутствия необходимых для расчета данных, особенно в случае создания материалов с прогнозируемыми свойствами, образующихся в ходе осуществления многостадийных СВС-реакций.

Выходом из создавшегося положения является проведение термодинамического анализа, в частности предварительный термодинамический расчет адиабатической температуры горения – T_{ad} [137].

Так, результаты экспериментальных исследований СВС-процессов показали, что при:

- $T_{ad} < 1500$ К – горение не осуществимо;
- $T_{ad} > 2000$ К – системы всегда горят;
- $1500 \text{ К} < T_{ad} < 2000 \text{ К}$ – горение может как осуществляться, так и не осуществляться, необходимы дополнительные исследования [138].

3.1.4 Разработка методики расчета принципиальной возможности горения системы при ее разбавлении, базирующийся на адиабатической температуре горения

Рассмотрим случай, при котором продукты образованы полностью прореагировавшей системой и сделаем допущение, что выделившееся в результате реакции тепло расходуется на нагрев продуктов от начальной температуры до адиабатической температуры горения $T_{ад}$. При этом следует принять равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 синтеза и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$. В таком случае будет справедливо следующее соотношение [138]:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ад}) - H(T_0)]_i = Q, \quad (3.2)$$

где $H(T_{ад})$ и $H(T_0)$ – энтальпии продуктов горения при $T_{ад}$ и T_0 , соответственно; Q – тепловой эффект реакции. Суммирование следует проводить по всем образующимся в реакции продуктам. Величина энергетического эффекта рассчитывается в соответствии со значениями стандартных энтальпий образования.

Рассмотрим случай реализации прохождения реакции при образовании двух конечных продуктов в соответствии со следующей схемой:



где X_j – исходный компонент j -го сорта; Z_1 – продукт СВС-реакции, которые при $T_{ад}$ также в общем случае могут находиться как в твердой, так и в жидкой фазе; Z_2 – продукт, полученный в результате разбавления исходной системы.

Исходя, из того что исходные компоненты взаимодействуют полностью, соотношение между продуктами можно определить в соответствии со стехиометрией уравнения.

Для представленной схемы осуществления процесса синтеза исходное уравнение (3.2) принимает вид:

$$\int_{T_0}^{T_{ад}} c(T) dT = (1 - x)(Q - vM) - xL, \quad (3.4)$$

где $c(T)$ – температурная зависимость теплоемкости продукта реакции СВС; L – теплота, необходимая для образования продукта из реагирующих компонентов оксидов; x – содержание оксидов алюминия и неодима (массовое, объемное или мольное в зависимости от используемых единиц измерения величин $c(T)$, Q , M); M – теплота плавления продукта Z_1 ; v – доля жидкой фазы в конечном продукте Z_1 , при чем:

$$\begin{cases} v = 0, \text{ если } T_{пл} > T_{ад}; \\ v = 1, \text{ если } T_{пл} < T_{ад}; \end{cases}$$

$T_{пл}$ – температура плавления продукта.

Для определения соотношения между $T_{пл}$ и $T_{ад}$ в целях учета процесса плавления продукта Z_1 , необходимо рассчитать величину [139]:

$$\Delta H(T_{пл}) = \int_{T_0}^{T_{пл}} c(T) dT,$$

и сравнить ее с величинами Q и $Q - M$.

В случае, если:

$$\Delta H(T_{пл}) > Q, \text{ то } T_{пл} > T_{ад};$$

$$\Delta H(T_{пл}) < Q - M, \text{ } T_{пл} < T_{ад}.$$

Если же $Q - M < \Delta H(T_{пл}) < Q$, то $T_{пл} = T_{ад}$ и коэффициент v необходимо находить из следующего выражения [136]:

$$v = \frac{Q - \Delta H(T_{пл})}{M}.$$

Решение уравнения (3.4) позволяет проанализировать вероятность осуществления горения в системах с образованием двух продуктов реакции.

3.1.5 Принцип расчета теоретической возможности процесса горения системы при ее разбавлении системой $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

При расчетах предполагается, что потеря массы исходного образца в процессе синтеза отсутствует. Соотношение (3.2), подразумевает, что в результате реакции то тепло, которое выделилось, идет на нагрев продуктов реакции от начальной температуры до адиабатической, а также на реакцию образования продукта из компонентов разбавителей, оно же подразумевает под собой основу расчета.

Для исходных расчетов пределов разбавления, при которых возможно достижение адиабатической температуры выше 1500 К и осуществления процесса синтеза методом СВС, использовались как справочные, так и расчетные данные (в связи с их отсутствием). Исходные данные, необходимые для расчетов, представлены в таблице. Теплоемкость в случае жидкой фазы рассчитывается в соответствии со следующим полуэмпирическим выражением [116]:

$$C_p = 33,5 \cdot n \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right),$$

где n – число образующихся атомов в молекуле образующегося продукта. В противном случае величина теплоемкости определяется по таблице 3.5.

Таблица 3.5 Термодинамические данные системы NiAl [128]

Соединение	$\Delta H_{i,298}$, кДж/моль	$C_p = (\alpha + \beta \cdot 10^{-3} \cdot T + \gamma \cdot 10^5 \cdot T^{-2})$, (Дж/моль·К)		
		α	β	γ
NiAl	-117,57	45,13	9,71	- 1,13

Величина Q будет определяться из следующего соотношения на основании закона [116]:

$$Q = -(\sum_{i=1}^n H_{i,298} - \sum_{j=1}^m H_{j,298}),$$

где $H_{i,298}$ и $H_{j,298}$ – теплоты образования конечных и начальных компонентов, соответственно; n и m – число образующихся в реакции продуктов и вступающих во взаимодействие реагентов, соответственно.

Величина L определяется в соответствие со следующим приближением при расчетной температуре больше 900 К, полученной в 3.1.1:

$$L = T(\sum_{i=1}^n S_{i,298} - \sum_{j=1}^m S_{j,298}),$$

где $S_{i,298}$ и $S_{j,298}$ – энтропия конечных и начальных компонентов в соответствии с реакцией образования алюмината неодима соответственно.

3.1.6 Термодинамический анализ протекания СВС-реакций

Рассмотрим реакцию образования алюмината неодима с помощью СВС-реакции образования NiAl. Для определения расчетно-теоретической возможности получения композиционных материалов на основе алюмината неодима в режиме СВС проводилось для случая, когда исходные реагенты смешиваются из расчета на протекание следующей реакции:



Так как расчет предполагает, что потери массы системой в процессе синтеза отсутствуют, то можно утверждать, что сохранность массовых соотношений между составляющими сложной системы до и после синтеза остается. Массовая доля x – количество содержания реагирующих компонентов, направленных на образование алюмината неодима компонентов.

При реализации численных экспериментов рассматривалась зависимость адиабатической температуры горения данной системы от соотношения массовых долей ее составляющих x при разных температурах предварительного подогрева, рассчитанная в соответствии с уравнением (3.4).

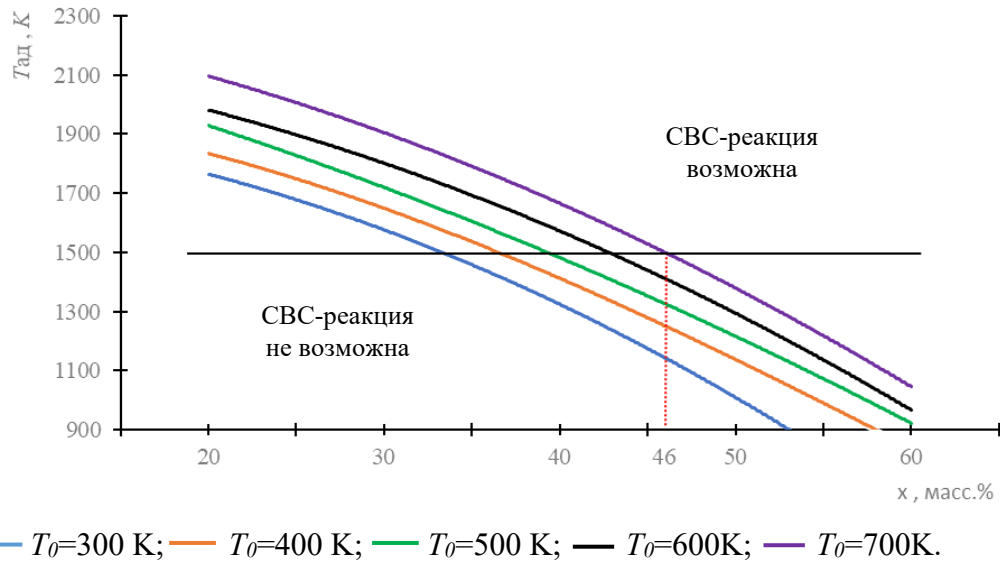


Рисунок 3.3 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от x для СВС реакции образования NiAl

Рисунок 3.4 содержит информацию о зависимости адиабатической температуры $T_{ад}$ при различной температуре предварительного подогрева T_0 .

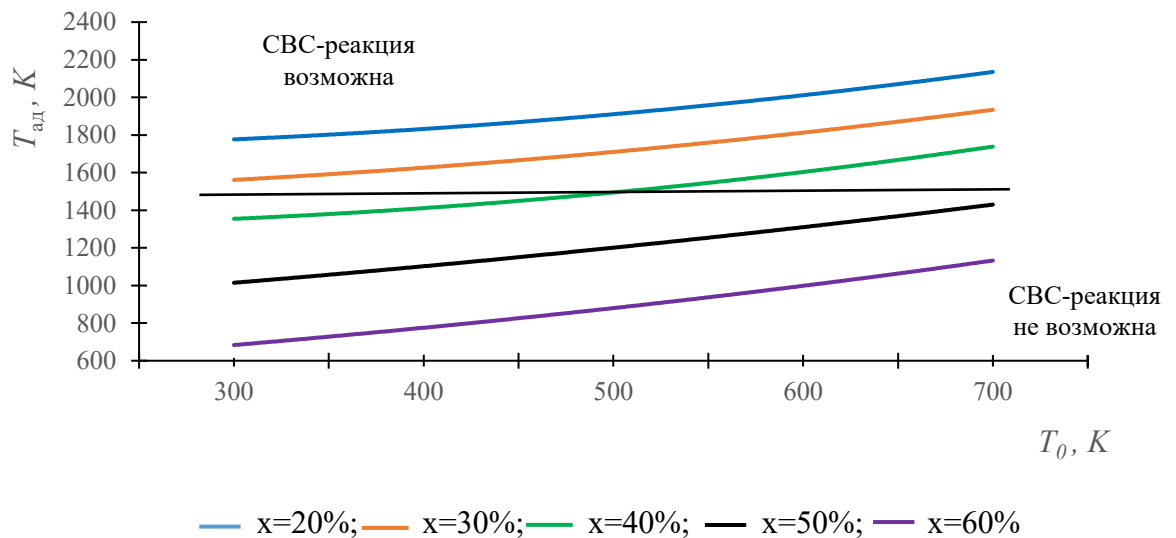


Рисунок 3.4 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от T_0 для СВС реакции образования NiAl

Анализ расчетных зависимостей $T_{ад}$ от перечисленных выше параметров показал, что для системы, включающей долю реагирующих компонентов Nd_2O_3 - Al_2O_3 выше 46 % масс. ($x=46\%$), горение не реализуется при всех вариациях изменяемых параметров (температуре предварительного подогрева 700 K). При исследовании влияния температуры предварительного подогрева на изменение $T_{ад}$

было установлено, что процесс горения возможен без предварительного подогрева, но с содержанием не более 34 % масс. оксидов алюминия и неодима.

Аналогичным методом был произведен термодинамический расчет адиабатической температуры для реакций, описанных в таблице 3.4. Результаты расчетных зависимостей представлены на рисунках 3.5 – 3.14. Для расчетов использовались данные, представленные в таблице 3.6 [116].

Таблица 3.6 Индивидуальные термодинамические характеристики соединений

Соединение	$\Delta H_{i,298}$, кДж/моль	$C_p = (\alpha + \beta \cdot 10^{-3} \cdot T + \gamma \cdot 10^{-5} \cdot T^2)$, (Дж/моль·град)		
		α	β	γ
TiB ₂	-279,68	62,76	15,62	20,85
VB ₂	-203,89	30,74	3,64	8,79
TiC	-184,76	49,53	3,45	14,99
TiSi ₂	-135,23	62,55 (<1180 K) -24,16 (>1180K)	34,83 (<1180 K) 75.69 (>1180K)	19,04 (<1180 K) -167,47 (>1180K)
ZrN	-365,51	46,47	7,03	7,20

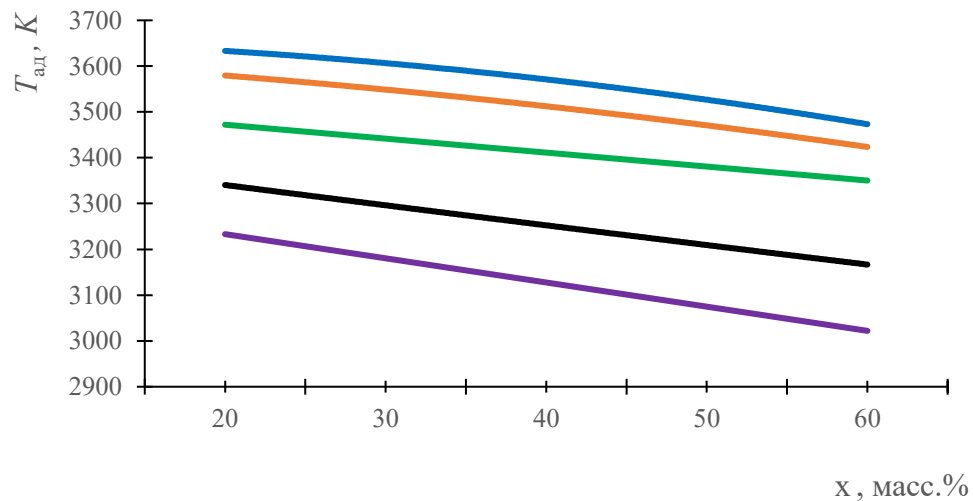


Рисунок 3.5 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от x для С ВС реакции образования TiB_2

Расчетные зависимости адиабатической температуры горения TiB_2 при добавлении системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.5 и 3.6) показали, что процесс горения осуществим практически при любом массовом содержании реагирующих компонентов в исходной смеси в независимости от температуры предварительного подогрева. Однако, адиабатическая температура синтеза, т.е. температура, развивающаяся в процессе горения, превышает температуру плавления алюмината неодима $T_{\text{пл}} = 2543 \text{ K}$ на 10 – 46 % и может достигать значений до $\sim 3650 \text{ K}$. Такие температуры могут привести к термическому разложению алюмината неодима на составляющие.

Следовательно, использование реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза TiB_2 с добавлением $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с целью получения матричного материала с содержанием алюмината неодима является нецелесообразным.

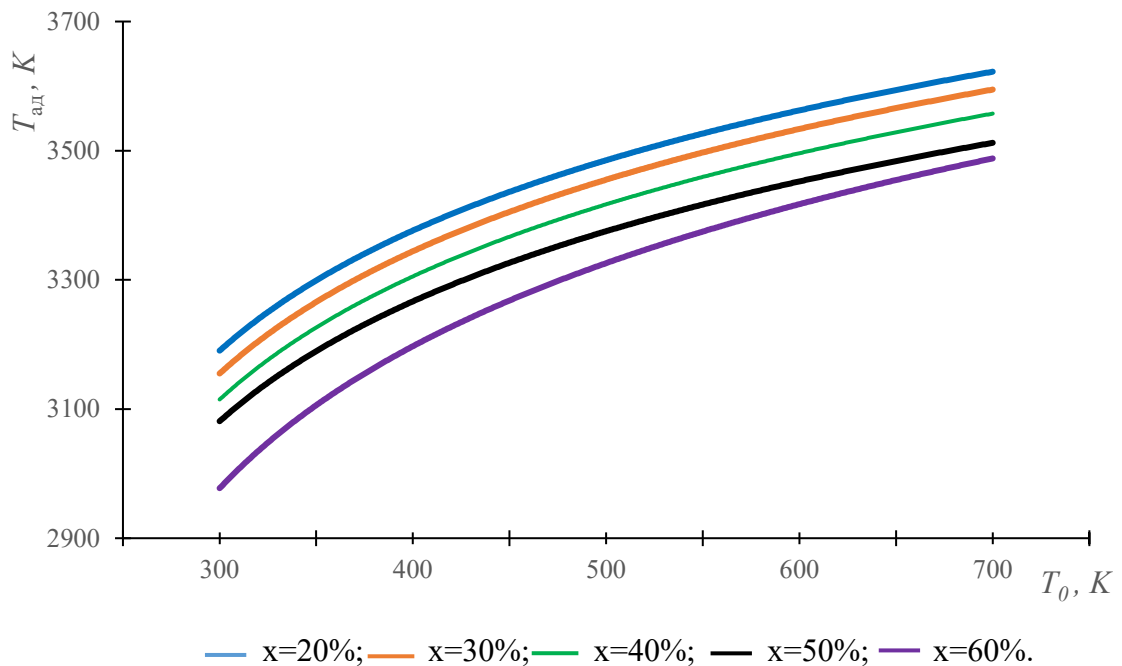


Рисунок 3.6 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{\text{ад}}$ от T_0 для СВС реакции образования TiB_2

Рисунки 3.7 и 3.8 содержат информацию об расчетных значениях адиабатических температур, достигаемых в процессе синтеза диборида ванадия с добавлением $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в исходную СВС-шихту. Так, для осуществления

процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза VB_2 требуется более высокая температура инициирования по сравнению с образованием NiAl . Максимально возможное содержание оксидов алюминия и неодима в исходную систему составляет около 46 масс. % при температуре предварительного подогрева около 1100 К.

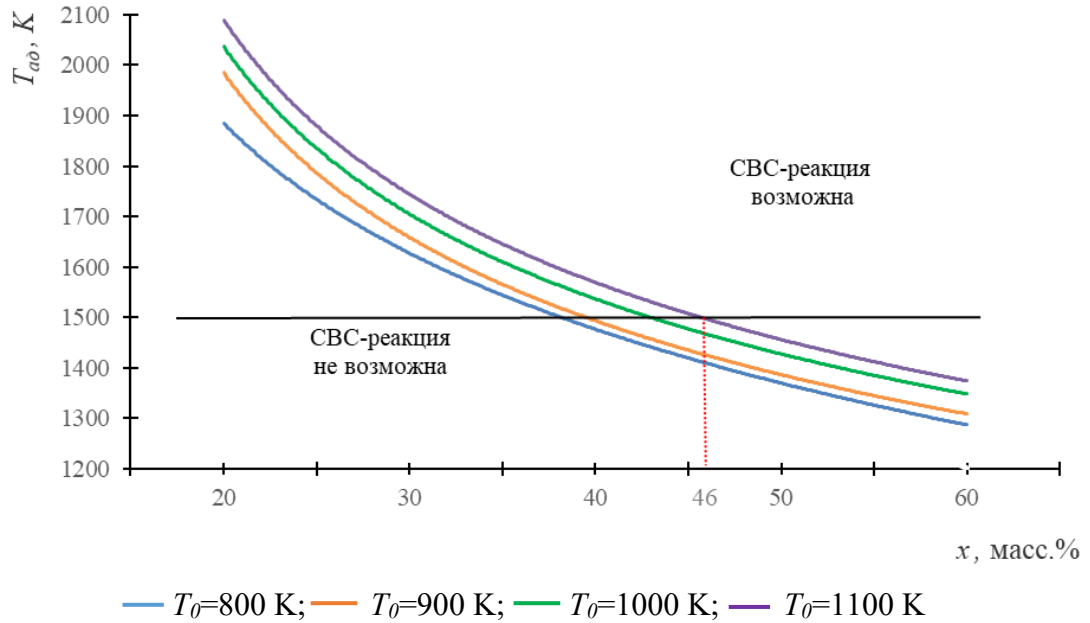


Рисунок 3.7 Расчетно-теоретическая зависимость T_{ad} от x для СВС реакции образования VB_2

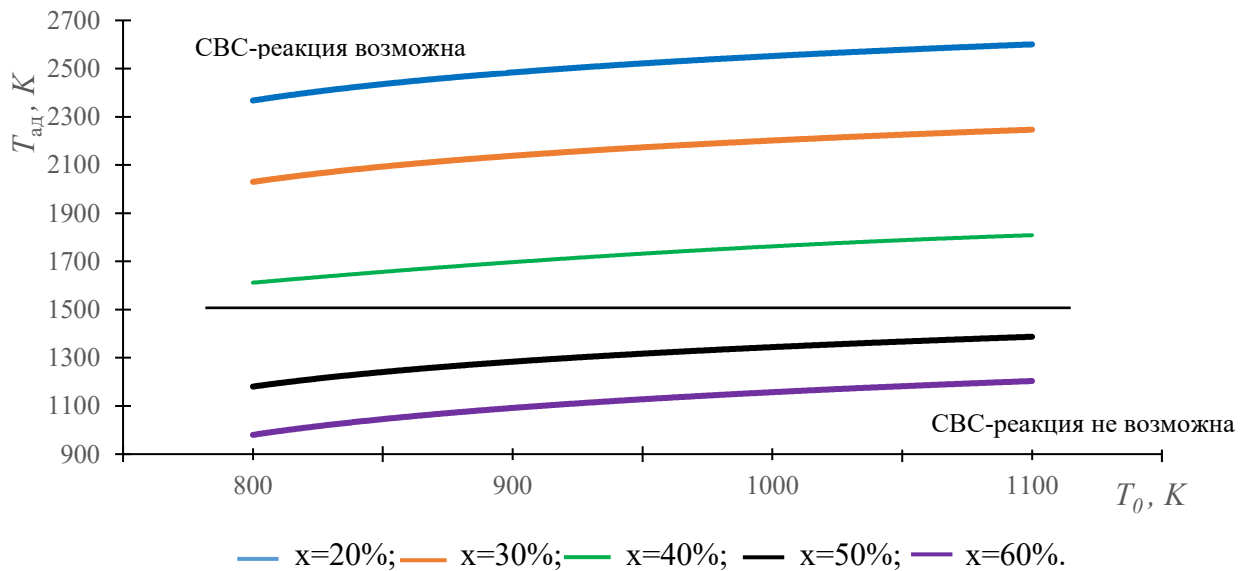
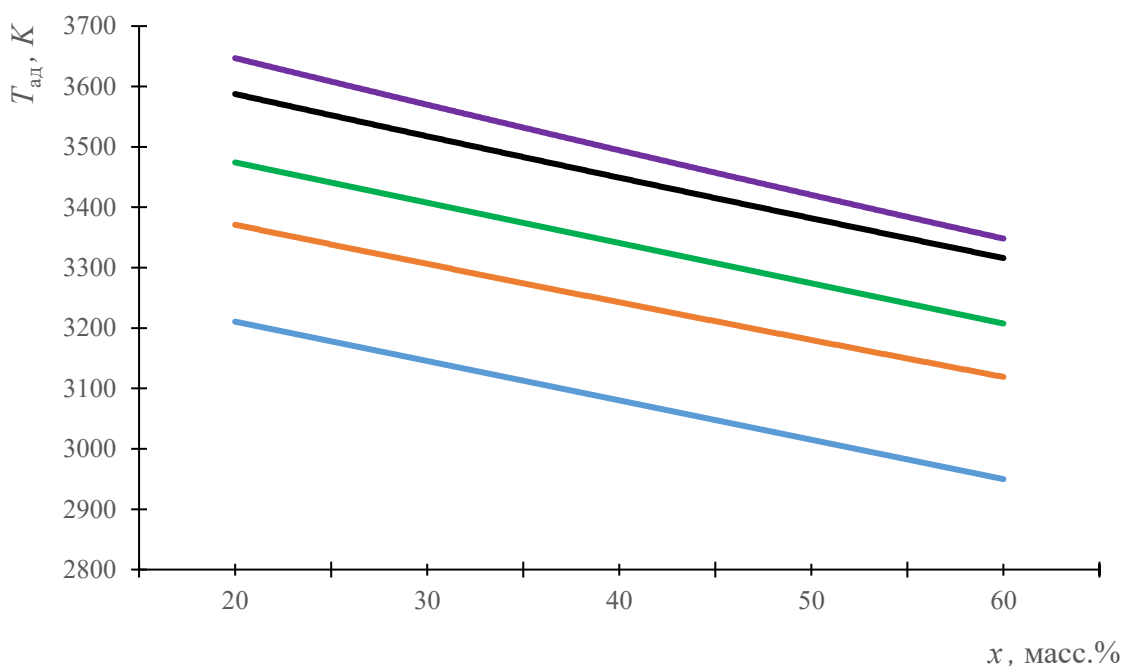


Рисунок 3.8 Расчетно-теоретическая зависимость T_{ad} от T_0 для СВС реакции образования VB_2

Достижение данного значения температуры с учетом равномерного прогрева образца для осуществления наиболее полного превращения исходных компонентов в целевой продукт потребует достаточно высоких энергетических затрат. Снижение данной температуры до 800 К позволит ввести не более 38 % масс. реагирующих компонентов в исходную шихту. С точки зрения иммобилизации использование реакции синтеза NiAl является более оптимальным по сравнению с реакцией образования VB_2 : температура предварительного подогрева ниже на 100 К, а содержание реагирующих компонентов – выше на 8 % масс.

На рисунках 3.9 и 3.10 показаны расчетно-теоретические зависимости T_{ad} от x и T_0 для реакции СВ-синтеза карбида титана. Наблюдается аналогичное поведение адиабатической температуре диборида титана: реализация процесса синтеза возможна практически при любом массовом содержании в шихте оксидов неодима и алюминия, температура горения превышает максимально допустимое



— $T_0=300\text{ К}$; — $T_0=400\text{ К}$; — $T_0=500\text{ К}$; — $T_0=600\text{ К}$; — $T_0=700\text{ К}$.

Рисунок 3.9 Расчетно-теоретическая зависимость T_{ad} от x для СВС реакции образования TiC

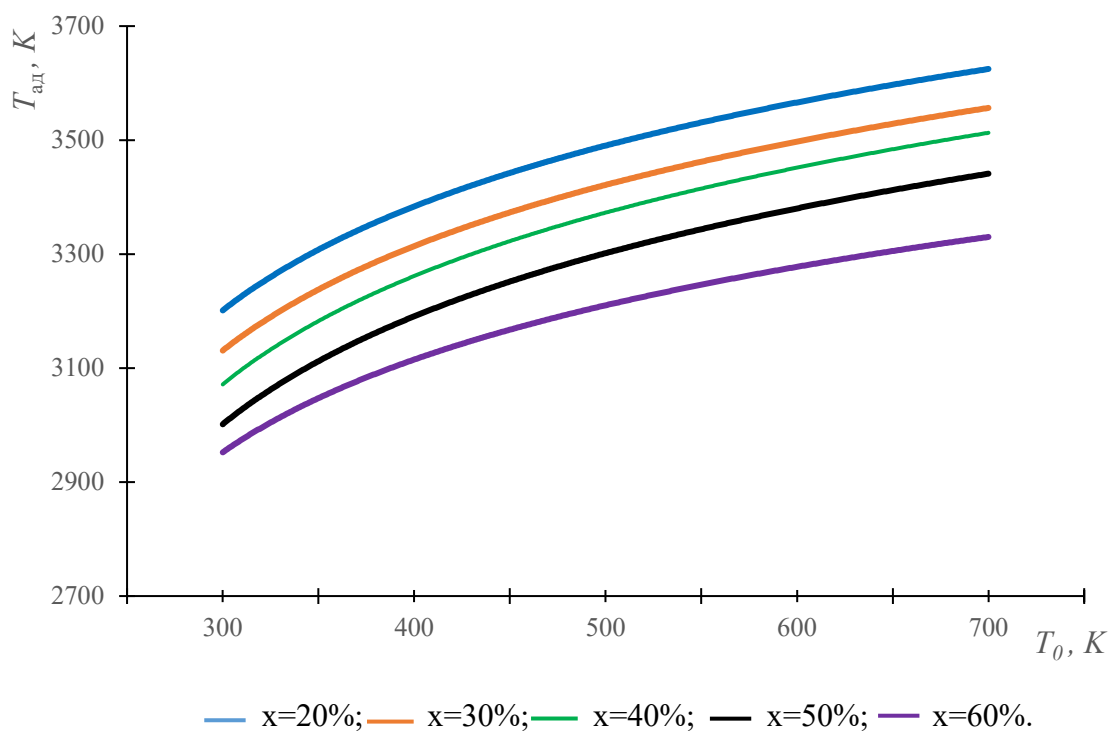


Рисунок 3.10 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от T_0 для СВС реакции образования TiC

значение на 300 К и выше. Таким образом, использование данной реакции в качестве матричного материала невозможно.

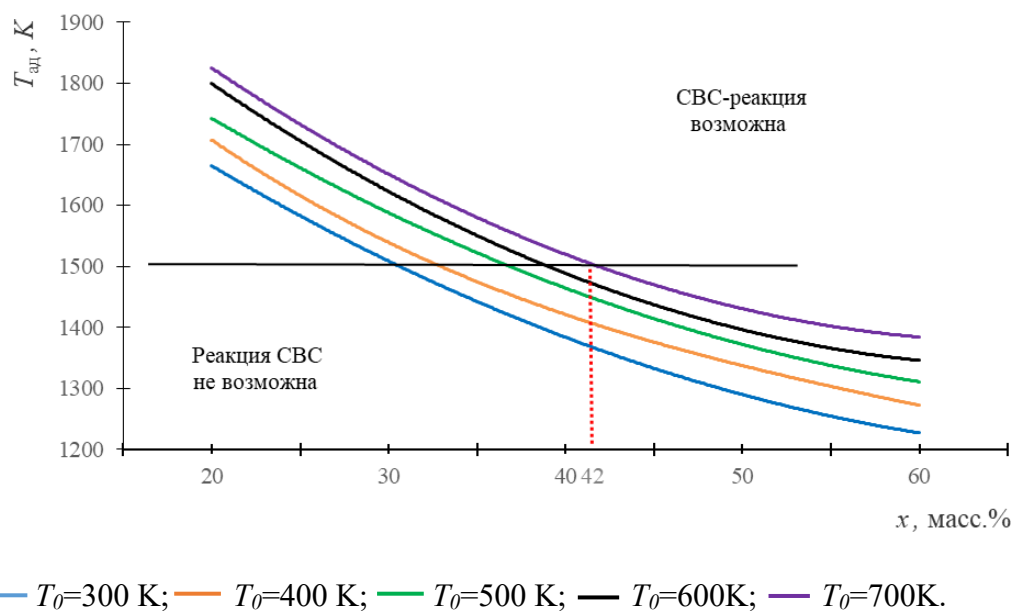


Рисунок 3.11 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от x для СВС реакции образования $TiSi_2$

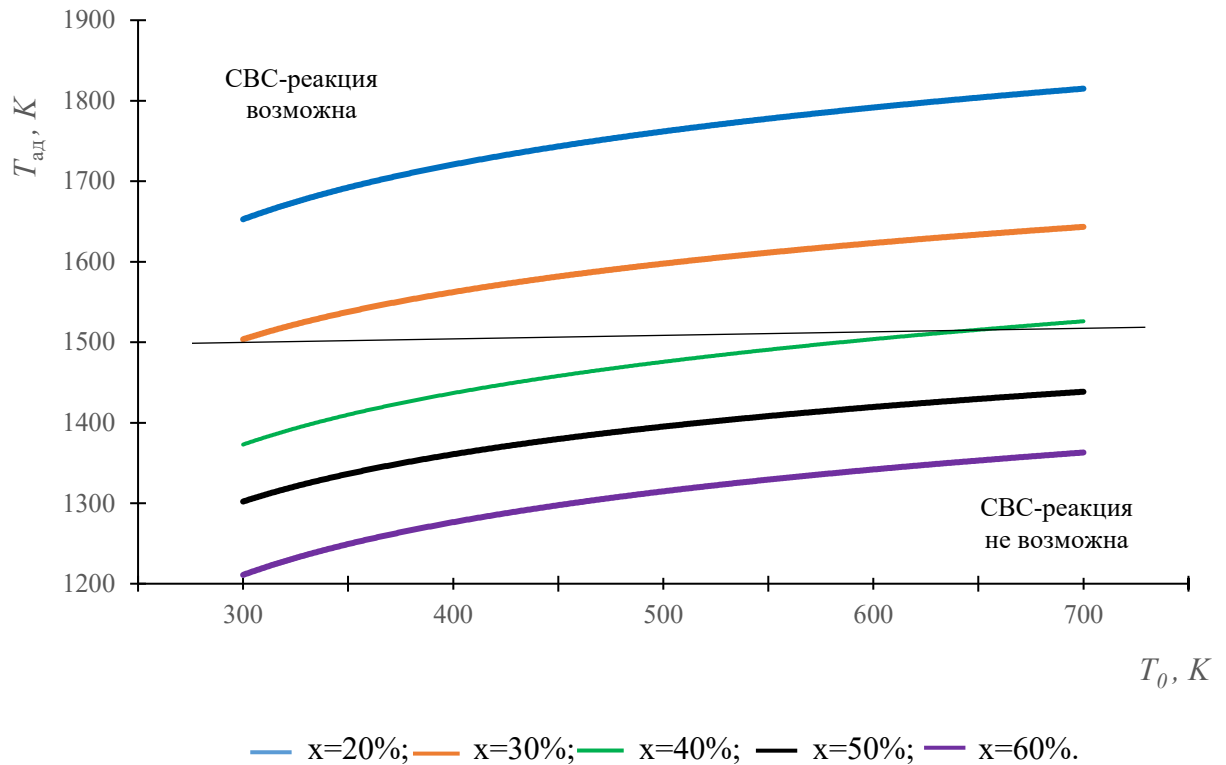


Рисунок 3.12 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от T_0 для CVC реакции образования $TiSi_2$

При исследовании расчетно-теоретических зависимостей адиабатической температуры при разбавлении системы Ti-Si, представленной на рисунках 3.11 и 3.12, видно, что максимально возможное значение адиабатической температуры составляет 1831 К при 20 % массовом содержании оксидов при температуре 700 К. Повышение содержания системы $Nd_2O_3-Al_2O_3$ в исходной шихте приводит к снижению адиабатической температуры более чем на 600 К при $x \geq 60$ % масс. При этом значение $T_{ад}$ ниже пороговой температуры в 1500 К. Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза возможен, если максимальное разбавление составляет не более 42 % масс. и температуре предварительного подогрева около 700 К.

Использование реакции получения $TiSi_2$ методом CVC для образования $NdAlO_3$ менее выгодно в силу того, что максимальное содержание оксидов неодима и алюминия в шихте меньше на 4 % масс. по сравнению с реакцией образования $NiAl$ при той же температуре предварительного подогрева.

Зависимости $T_{ад}$ при синтезе нитрида циркония в режиме технологического горения от температуры предварительного подогрева и массовом содержании реагирующих компонентов представлены на рисунках 3.13 и 3.14.

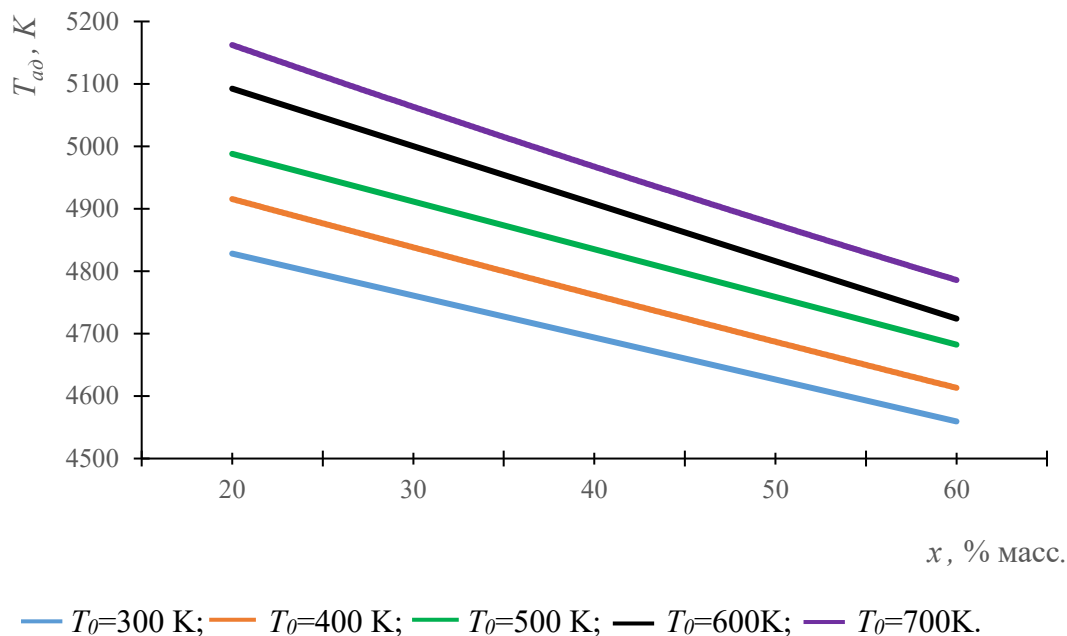


Рисунок 3.13 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от x для СВС реакции образования ZrN

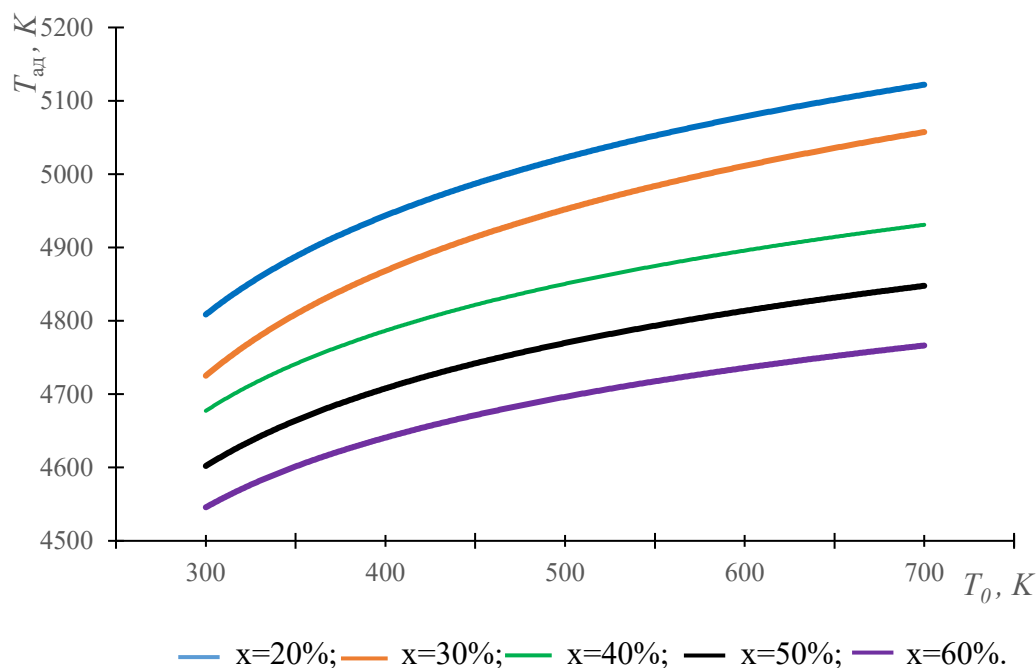


Рисунок 3.14 Расчетно-теоретическая зависимость $T_{ад}$ от T_0 для СВС реакции образования ZrN

В результате синтеза ZrN при отсутствии предварительного подогрева и содержании около 20 % масс. оксидов возможно достижение температур выше 4800 К. При прогреве системы на 400 К температура может повыситься до 5130 К. Увеличение содержания добавки снижает максимальную температуру, развиваемую в процессе горения, в среднем на 100 К на каждые 10 % масс. содержания компонентов. При использовании СВС-реакции синтеза ZrN может наблюдаться аналогичное явление, возникающее при получении TiB_2 и TiC , – термическое разложение $NdAlO_3$. Следовательно, использование данной реакции для образования алюмината неодима является недопустимым.

Таким образом, опираясь на полученные результаты термодинамического анализа СВС-реакций с высоким энергетическим выходом с содержанием Nd_2O_3 - Al_2O_3 в шихте компонентов можно выделить следующее:

1. При реализации реакций синтеза TiB_2 , TiC и ZrN методом СВС развиваемые адиабатические температуры значительно выше порогового значения температуры ~ 2600 К, при которой возможно разложение алюмината неодима на составляющие.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез VB_2 с включением в исходную систему около 46 % масс. Nd_2O_3 - Al_2O_3 требует достижения высоких температур подогрева выше 1100 К и значительных энергозатрат. Снижение температуры до 800 К позволит надежно иммобилизовать не более 38 % масс. имитатора РАО.
3. Максимально возможное содержание реагирующих компонентов при синтезе $TiSi_2$ составляет не более 42 % масс. и температуре подогрева около 700 К.
4. Для реакции синтеза $NiAl$ предельное содержание Nd_2O_3 - Al_2O_3 равно 46 % масс. при температуре предварительного подогрева 700 К.

Из этого следует, что использование реакции синтеза $NiAl$ в режиме технологического горения для получения матричного материала, содержащего алюминат неодима, является наиболее приемлемым среди рассмотренных.

3.2 Экспериментальное получение перовскитоподобной керамики на основе алюмината неодима методом СВС

Особенности горения и структурообразования матричного материала на основе алюмината неодима, получаемого методом СВС, обусловлены различными факторами, оказывающими влияние на формирование температурных полей.

Существующие методы воздействия на эти параметры зависят от стадий подготовки и протекания процесса синтеза. Так, можно выделить следующие стадии и факторы управления процессом СВС:

- стадия подготовки шихты, определяемая выбором химических компонентов шихты, размером реагентов, степенью разбавления, исходной плотности шихты, размеров образца и т.д.;
- стадия сжигания, включающая в себя предварительный подогрев исходных компонентов;
- стадия охлаждения, зависящая от режимов изменения температуры в процессе остывания и состава атмосферы.

Рассмотрим наиболее часто применяемые методы управления процессом СВС на стадии подготовки шихты и стадии сжигания.

3.2.1 Влияние плотности исходной системы и степени разбавления на синтез матричного материала в режиме СВС

При исследовании влияния плотности шихты компонентов и степени разбавления на синтез и фазовый состав иммобилизационной матрицы была подготовлена серия экспериментов при варьировании массового содержания компонентов $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 20 до 50 % масс. и давления прессования 10 – 30 МПа. Подготовка образцов осуществлялась в соответствии со схемой, представленной в пункте 2.2, и включала следующие стадии: смешивание порошков реагентов, сушка

смеси, прессование шихты в цилиндрические таблетки, синтез. Характеристики исходной шихты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 Параметры исходной шихты

Номер образца	P, МПа	ρ , г/см ³	x, % масс.	$\frac{\rho}{\rho_{\text{теор}}}$, %
1	10	4.83	20	77.8
2	10	4.87	30	77.1
3	10	4.90	40	76.4
4	10	4.92	50	75.6
5	20	5.01	20	80.7
6	20	5.09	30	80.5
7	20	5.04	40	78.6
8	20	5.02	50	76.9
9	30	5.14	20	82.8
10	30	5.19	30	82.1
11	30	5.15	40	80.3
12	30	5.14	50	80.2
13	40	5.27	20	84.8
14	40	5.30	30	83.8
15	40	5.34	40	83.3
16	40	5.33	50	81.6

Расчет теоретической плотности осуществлялся в предположении о том, что образцы представляют двухфазную механическую смесь кристаллических фаз в соответствии со следующим уравнением [114]:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{\rho_1 \cdot \omega_2 + \rho_2 \cdot \omega_1} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2 \cdot (\alpha_1 \cdot M_1 + \alpha_2 \cdot M_2)}{\rho_1 \cdot \alpha_2 \cdot M_2 + \rho_2 \cdot \alpha_1 \cdot M_1},$$

где $\rho_{\text{теор}}$, ρ_1 , ρ_2 – теоретическая плотность двухкомпонентного соединения и плотности соответствующих фаз, г/см³; ω_1 и ω_2 – массовые доли фаз; α_1 и α_2 – молярные доли этих фаз; M_1 и M_2 – молярные массы фаз, г/моль.

Теоретическое значение плотности образцов варьируется от 6,21 до 6,53 г/см³

в зависимости от содержания количества добавки оксидов неодима и алюминия (20 – 50 % масс. реагирующих компонентов).

Как видно из представленной таблицы, при увеличении давления прессования происходит структурное уплотнение компонентов шихты вследствие деформации частиц, приводящее к повышению плотности системы. Максимальное значение плотности шихты составляет порядка 85; 84; 83,4; 81,6 % от теоретической при содержании 20; 30; 40 и 50 % масс. реагирующих компонентов оксидов соответственно.

На следующем этапе спрессованные образцы помещались в СВС-реактор для проведения синтеза матричного материала в условиях остаточного давления 300 Па с регистрацией развиваемых температур горения. На рисунке 3.15 показаны термограммы горения полученных образцов с различными параметрами подготовки исходной шихты.

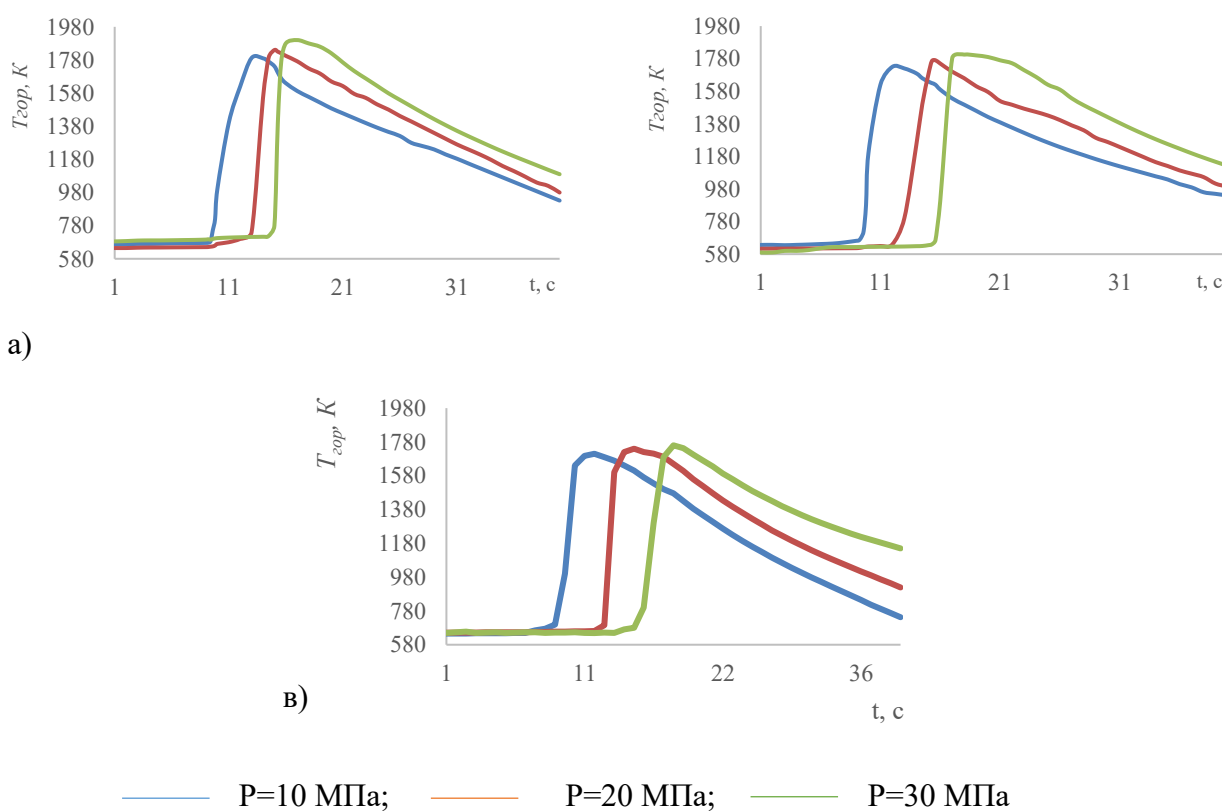


Рисунок 3.15 Термограммы горения системы образцов при варьировании параметров шихты: а – $x = 20\%$; б – $x = 30\%$; в – $x = 40\%$.

В результате нагревания исходных образцов с плотностью системы 4,8 – 5,2 г/см³ (10 – 30 МПа) и массовым содержанием не выше 40 % до температуры около 650-750 (в зависимости от подготовки исходной смеси компонентов) на кромках торцов инициировалась волна горения, которая распространялась по объему образца.

При этом температура процесса быстро росла, после чего стабилизировалась, и горение осуществлялось практически в изотермическом режиме при температуре 1600-1900 К. После прохождения волны горения по объему образцов они остывали до температуры окружающей среды.

Фотографии синтезированных образцов представлены на рисунке 3.16.



Рисунок 3.16 Фотографии образцов матричного материала, полученного в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

При содержании в образцах реагирующих компонентов выше 40 % масс. вне зависимости от плотности шихты наблюдаются локальные очаги горения без разрастания в волну горения с последующим затуханием реакции синтеза, что обусловлено излишним включением оксидов и повышенными энергетическим затратами на осуществление реакции синтеза алюмината неодима.

Увеличение плотности системы до 5,27 г/см³ и выше (давление прессования 40 МПа), наблюдается термомеханическое разрушение образцов, вследствие нестационарности распространения волны горения. Данный эффект обусловлен образованием слишком высокой плотности исходной шихты, что приводит к

значительному росту удельного энергетического выхода реакций, протекающих в единице объёма образца. Также имеет место увеличение значения коэффициента теплопроводности системы и, как следствие, увеличение теплоотвода из предреакционного объема. Эти факторы служат причиной термомеханического разрушения в процессе синтеза.

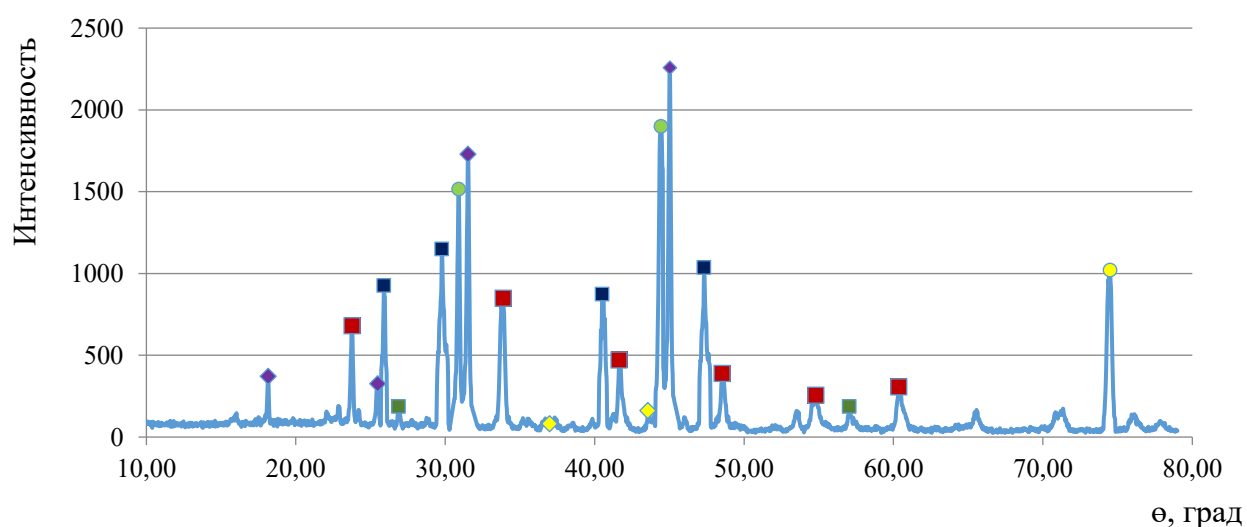
Далее синтезируемые образцы (таблица 3.8) подвергались рентгенофазовому анализу для изучения состава.

Таблица 3.8 – Состав и условия подготовки исследуемых образцов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Давление прессования Р, МПа	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Содержание реагирующих компонентов $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, х, % масс.	20			30			40		

В образцах 1, 2 и 3 содержится 20 % масс. имитатора актиноидной фракции радиоактивных отходов.

Образец 1 был подготовлен с давлением прессования 10 МПа образца и плотностью $4,83 \text{ г/см}^3$ (рисунок 3.17).

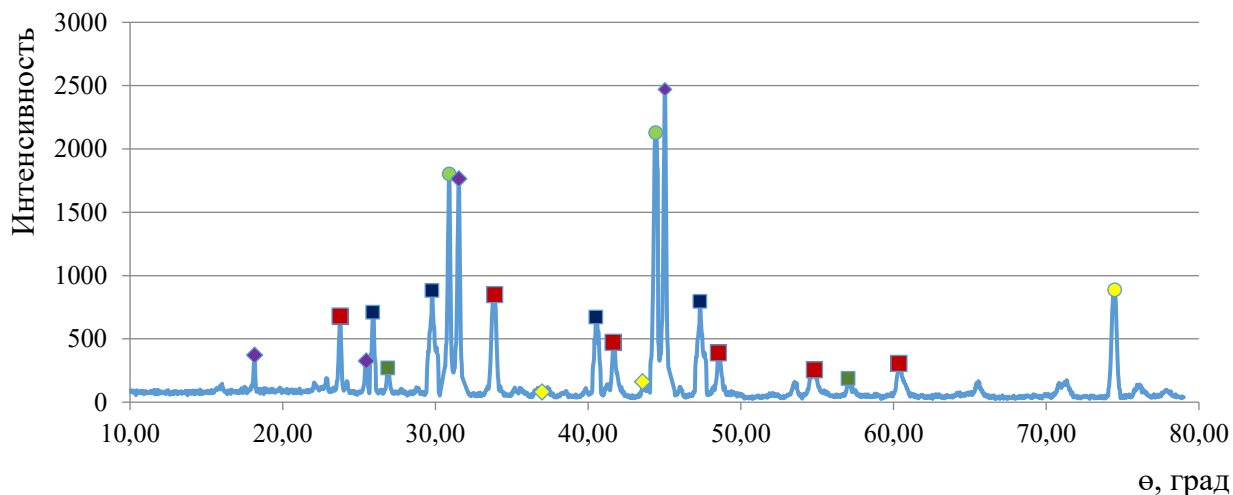


■ – NdAlO_3 , ◆ – Ni_2Al_3 , ■ – NiAl_3 , ■ – Nd_2O_3 , ◆ – Al_2O_3 , ● – NiAl

Рисунок 3.17 – Рентгенограмма образца 1

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав (% вес.) – 15,2% NdAlO_3 ; 32,4% Ni_2Al_3 ; 21,1% NiAl_3 ; 1,7% Nd_2O_3 ; 8,3% Al_2O_3 ; 21,2% NiAl .

Образец 2 был подготовлен с давлением прессования 20 МПа (рисунок 3.18).

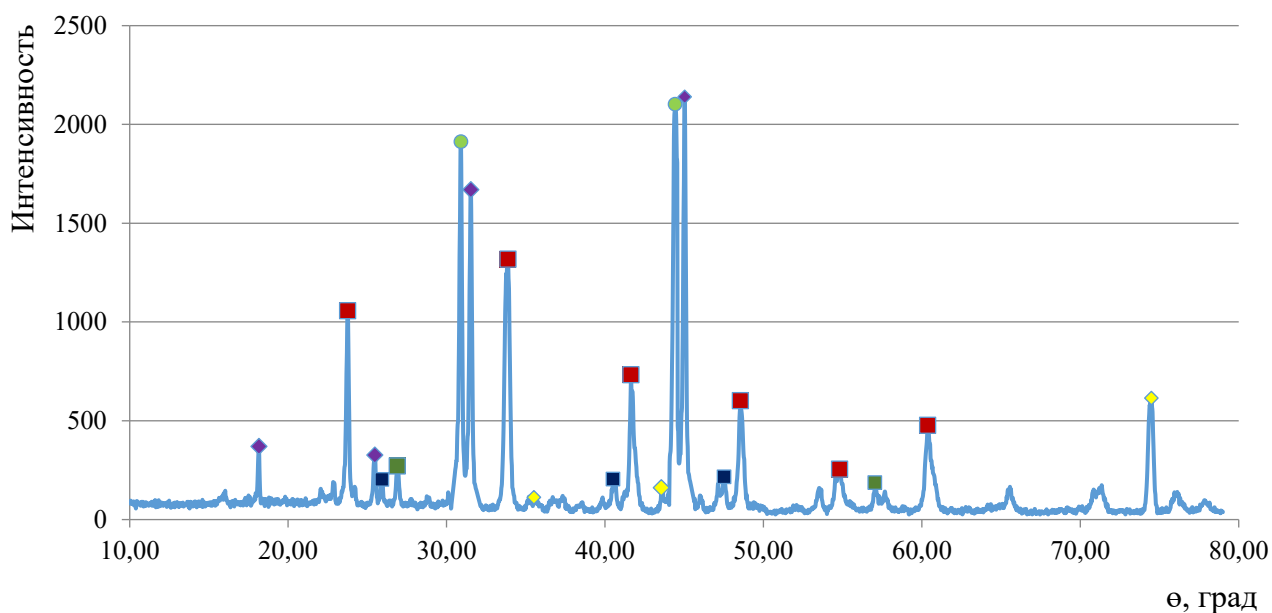


■ – NdAlO_3 , ◆ – Ni_2Al_3 , ■ – NiAl_3 , ■ – Nd_2O_3 , ◆ – Al_2O_3 , ● – NiAl

Рисунок 3.18 – Рентгенограмма образца 2

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 16,6% NdAlO_3 ; 34,2% Ni_2Al_3 ; 16,2% NiAl_3 ; 2,3% Nd_2O_3 ; 7,2% Al_2O_3 ; 23,4% NiAl .

Образец 3 был подготовлен с давлением прессования 30 МПа (рисунок 3.19).



■ – NdAlO_3 , ◆ – Ni_2Al_3 , ■ – NiAl_3 , ■ – Nd_2O_3 , ◆ – Al_2O_3 , ● – NiAl

Рисунок 3.19 – Рентгенограмма образца 3

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 26,6% NdAlO_3 ; 31,7% Ni_2Al_3 ; 1,1% NiAl_3 ; 2,6% Nd_2O_3 ; 4,5% Al_2O_3 ; 33,5% NiAl .

В образцах 4, 5 и 6 содержится 30% вес. добавки, имитирующей отходы.

Образец 4 был подготовлен с давлением прессования 10 МПа (рисунок 3.20).

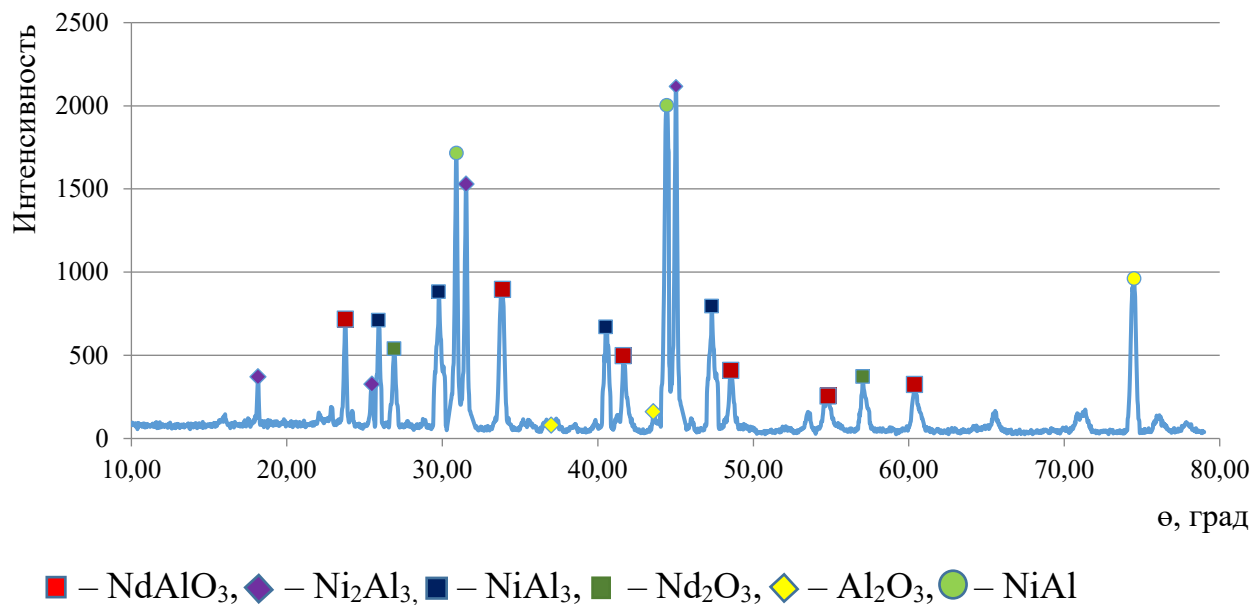


Рисунок 3.20 – Рентгенограмма образца 4

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 16,4% NdAlO_3 ; 27,3% Ni_2Al_3 ; 16,2% NiAl_3 ; 2,6% Nd_2O_3 ; 8,4% Al_2O_3 ; 24,3% NiAl .

Образец 5 был подготовлен с давлением прессования 20 МПа (рисунок 3.21).

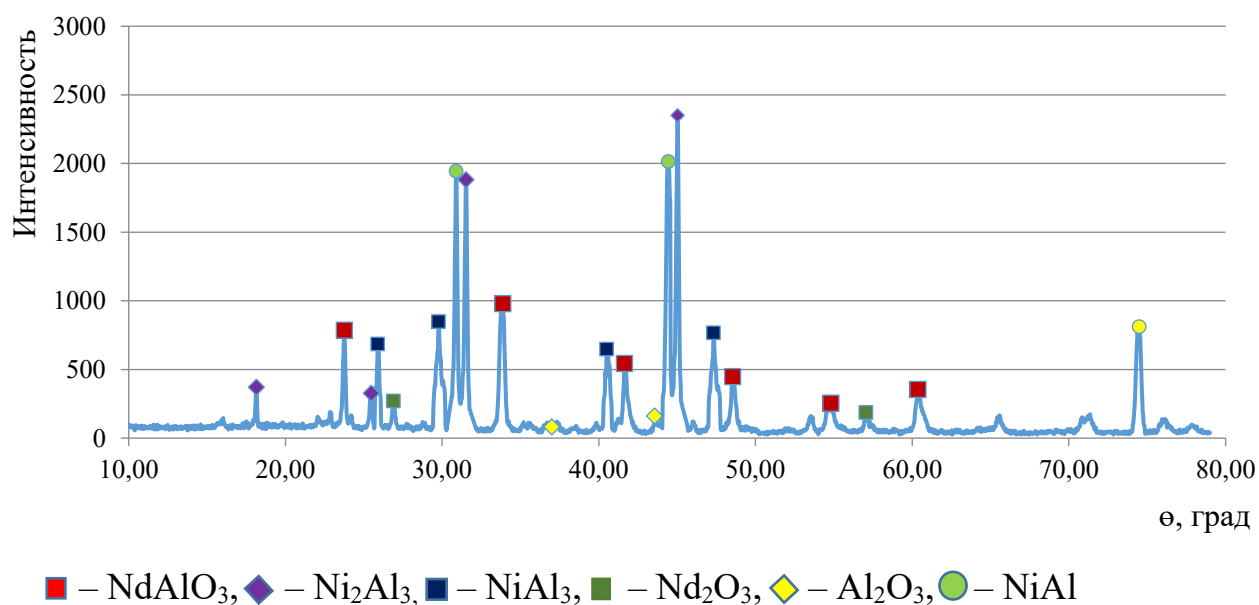


Рисунок 3.21 – Рентгенограмма образца 5

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 19,9% NdAlO_3 ; 30,7% Ni_2Al_3 ; 14,6% NiAl_3 ; 2,8% Nd_2O_3 ; 6,6% Al_2O_3 ; 25,4% NiAl .

Образец 6 был подготовлен с давлением прессования 30 МПа (рисунок 3.22).

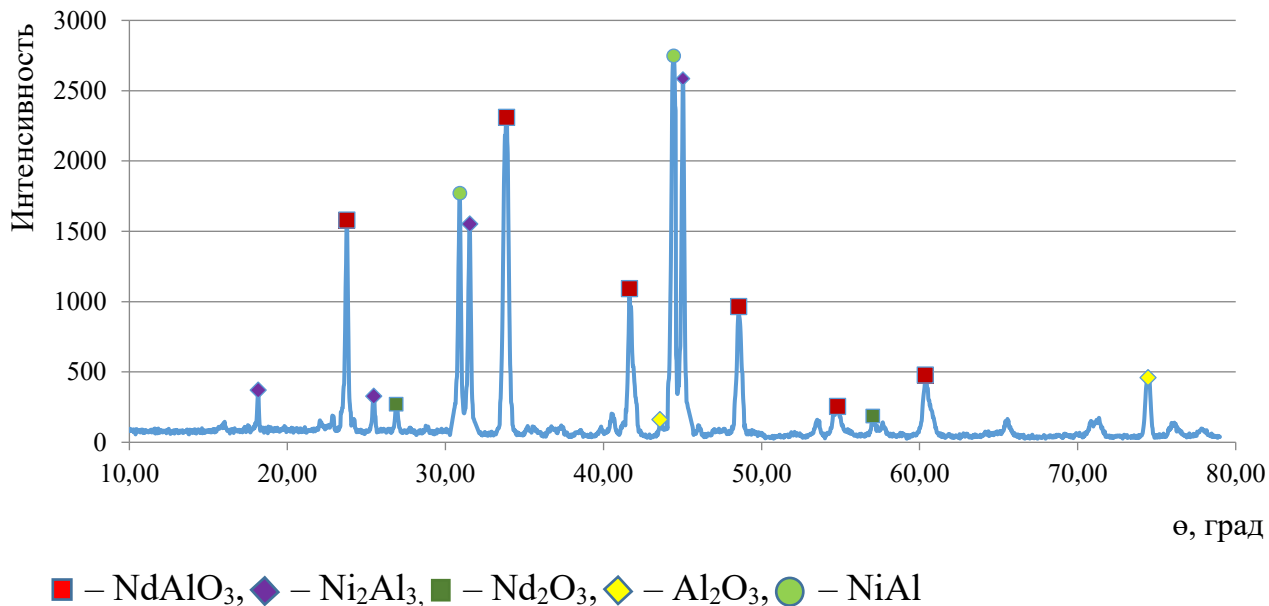


Рисунок 3.22 – Рентгенограмма образца 6

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 37,9% NdAlO_3 ; 27,2% Ni_2Al_3 ; 4,9% Nd_2O_3 ; 2,7% Al_2O_3 ; 27,2% NiAl .

В образцах 7, 8 и 9 содержится 40% вес. добавки. Образец 7 был подготовлен с давлением прессования 10 МПа (рисунок 3.23).

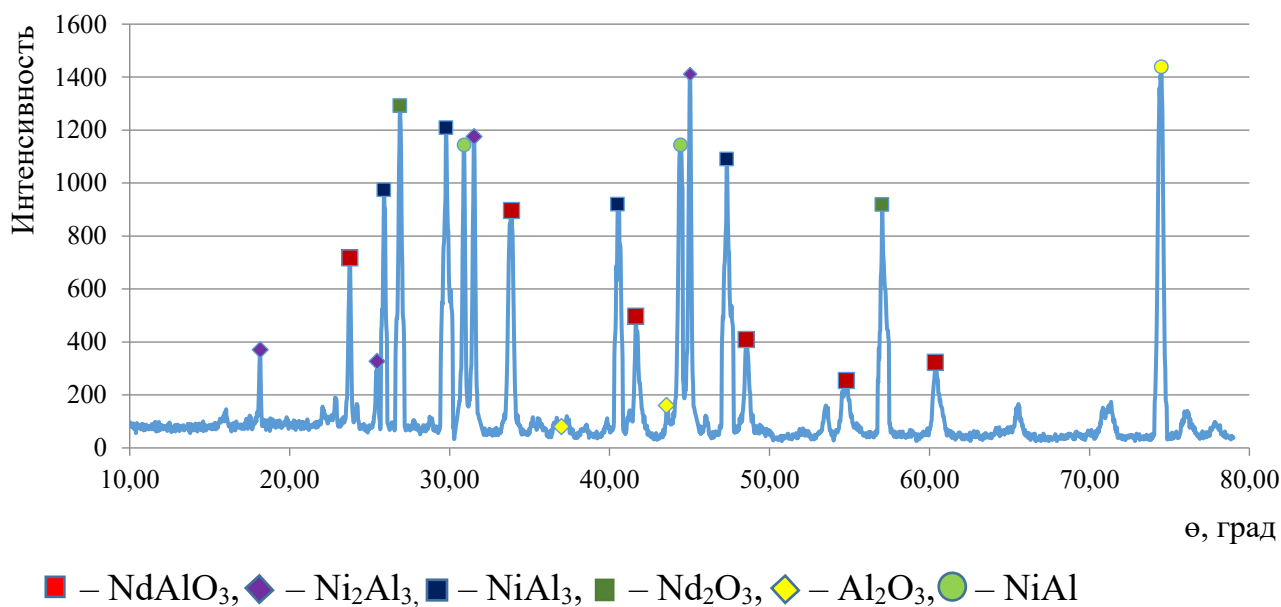
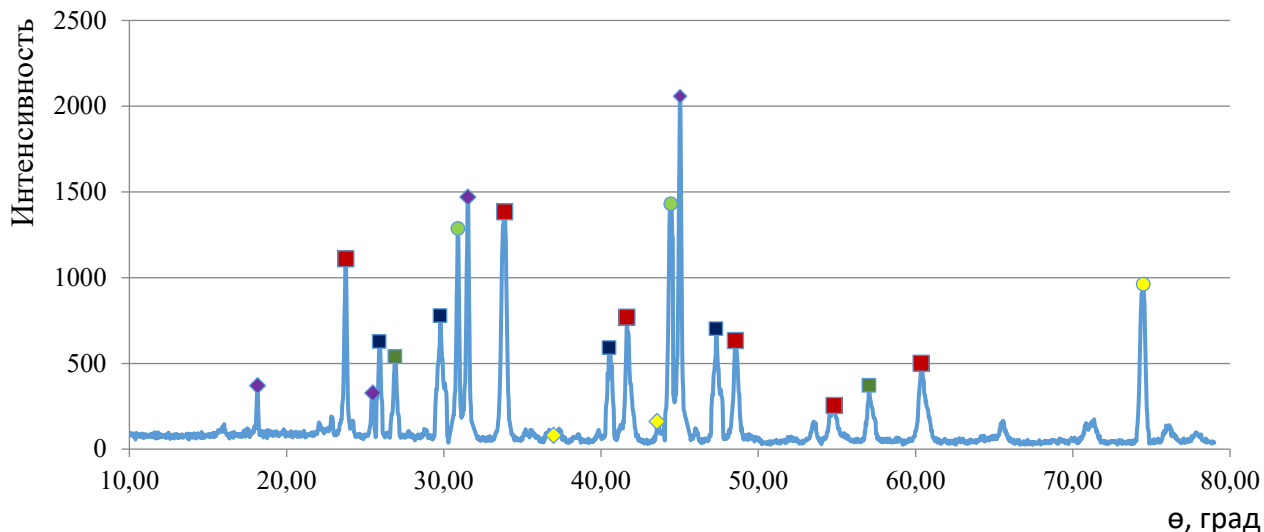


Рисунок 3.23 – Рентгенограмма образца 7

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 16,7% NdAlO_3 ; 19,9% Ni_2Al_3 ; 22,2% NiAl_3 ; 13,2% Nd_2O_3 ; 12,6% Al_2O_3 ; 15,4% NiAl .

Образец 8 был подготовлен с давлением прессования 20 МПа (рисунок 3.24).

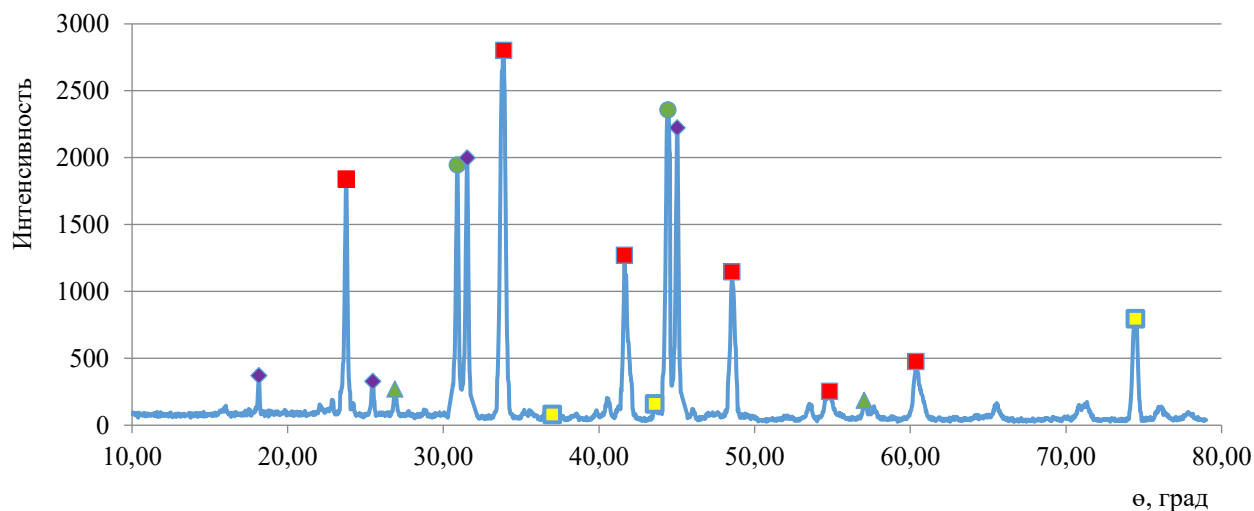


■ – NdAlO_3 , ◆ – Ni_2Al_3 , ■ – NiAl_3 , ■ – Nd_2O_3 , ◆ – Al_2O_3 , ● – NiAl

Рисунок 3.24 – Рентгенограмма образца 8

После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 24,7% NdAlO_3 ; 26,2% Ni_2Al_3 ; 14,3% NiAl_3 ; 8,1% Nd_2O_3 ; 7,1% Al_2O_3 ; 19,6% NiAl .

Образец 9 был подготовлен с давлением прессования 30 МПа (рисунок 3.25).



■ – NdAlO_3 , ◆ – Ni_2Al_3 , ▲ – Nd_2O_3 , ■ – Al_2O_3 , ● – NiAl

Рисунок 3.25 – Рентгенограмма образца 9

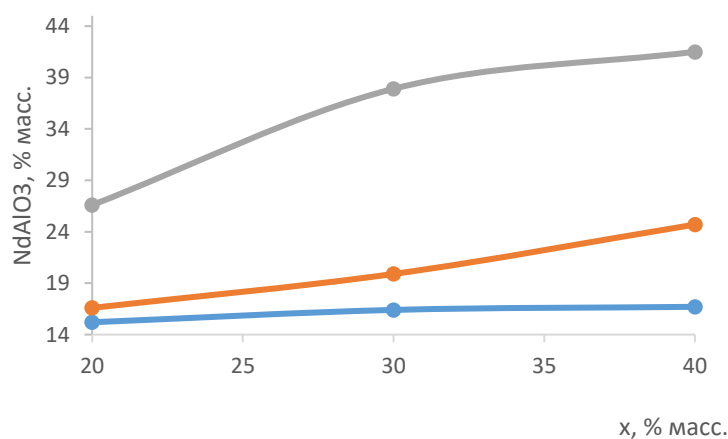
После проведения СВС-процесса получен следующий фазовый состав – 41,5% NdAlO_3 ; 26,8% Ni_2Al_3 ; 2,8% Nd_2O_3 ; 4,7% Al_2O_3 ; 24,2% NiAl .

Результаты фазообразования в процессе синтеза для разного процентного содержания добавки сведены в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты рентгенофазового исследования.

Номер образца	Р, МПа	х, % масс.	Фазовый состав, % масс.					
			Nd ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ni ₂ Al ₃	Al ₃ Ni	NiAl	NdAlO ₃
1	10	20	1,7	8,3	32,4	21,1	21,2	15,2
2	20	20	2,3	7,2	34,2	16,2	23,4	16,6
3	30	20	2,6	4,5	31,7	1,1	33,5	26,6
4	10	30	8,4	7,4	27,3	16,2	24,3	16,4
5	20	30	2,8	6,6	30,7	14,6	25,4	19,9
6	30	30	4,9	2,7	27,2	-	27,2	37,9
7	10	40	13,2	12,6	19,9	22,2	15,4	16,7
8	20	40	8,1	7,1	26,2	14,3	19,6	24,7
9	30	40	2,8	4,7	26,8	-	24,2	41,5

На рисунке 3.26 представлены зависимости количества образованного алюмината неодима от величины массового содержания реагирующих компонентов алюмината неодима.



— P = 30 МПа; — P = 20 МПа; — P = 10 МПа.

Рисунок 3.26 – Содержание алюмината неодима в зависимости от величины содержания реагирующих компонентов при разных давлениях прессования шихты

Во всех образцах, полученных при разных условиях синтеза, наблюдается наличие фазы алюмината неодима со структурой перовскита NdAlO₃ от 15 до 44 % масс. Максимальная доля перовскита получена в образце с 40 % содержанием

системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и давлением прессования 30 МПа, соответствующего плотности $5,15 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$.

При давлении прессования 10 – 30 МПа, в синтезированных образцах наблюдаются фазы непрореагировавших реагентов в количестве: Nd_2O_3 1,7 – 13,2 %; Al_2O_3 2,7 – 12,6 % масс. При увеличении содержания компонентов в исходной шихте системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ доля непрореагировавших продуктов при одинаковой плотности возрастает, однако, при увеличении приложенного давления прессования наблюдается снижение непрореагировавших фаз реагирующих компонентов со смещением в сторону фазообразования перовскита. Так, например, при массовом содержании $x=20\%$ при увеличении давления прессования с 10 до 30 МПа происходит увеличение синтезируемой фазы алюмината неодима в образце на 9% масс., при $x=30\%$ и $x=40\%$ на 21% и на 25% масс. соответственно. Данный факт объясняется увеличением температуры горения, развиваемой в процессе синтеза, вызванный повышением площади контакта между частицами в шихте, и, как следствием, уменьшением теплотерь и содержания полезного тепла. Кроме того, изменение массового содержания также оказывает влияние на процесс образования фазы алюминида никеля NiAl : с увеличением количества $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазообразование смещается в сторону получения Ni_2Al_3 и NiAl_3 , обусловленное снижением температуры синтеза, вследствие роста энергетической потребности на образование фазы алюмината неодима. Повышение плотности шихты позволяет перенаправить фазообразование в сторону NiAl .

Наличие фаз Ni_2Al_3 и NiAl_3 может привести к повышению прочностных характеристик матричного материала вследствие искаженности их кристаллических решеток по сравнению с NiAl .

3.2.2 Влияние температуры предварительного подогрева образцов на синтез матричного материала на основе алюмината неодима

Одним из способов управления процессом СВС является изменение

начальной температуры процесса синтеза путем предварительного нагрева исследуемых образцов перед процессом синтеза, оказывающего влияние как на макрокинетические параметры, такие, как скорость реакции и максимальная температура, развиваемая в процессе синтеза, так и термодинамические (энтальпия и теплоемкость параметры шихты) [24-27].

Для исследования влияния температуры предварительного подогрева на максимальную температуру синтеза были изготовлены образцы с массовым содержанием 40% реагирующих компонентов и давлении прессования 30 МПа. Величина предварительного подогрева варьировалась от комнатной температуры до 850 К. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.27.

При величине предварительного подогрева приблизительно до 633 К наблюдается неустойчивое распространение волны горения и регистрируются лишь локальные очаги горения без перехода в объемное горение.

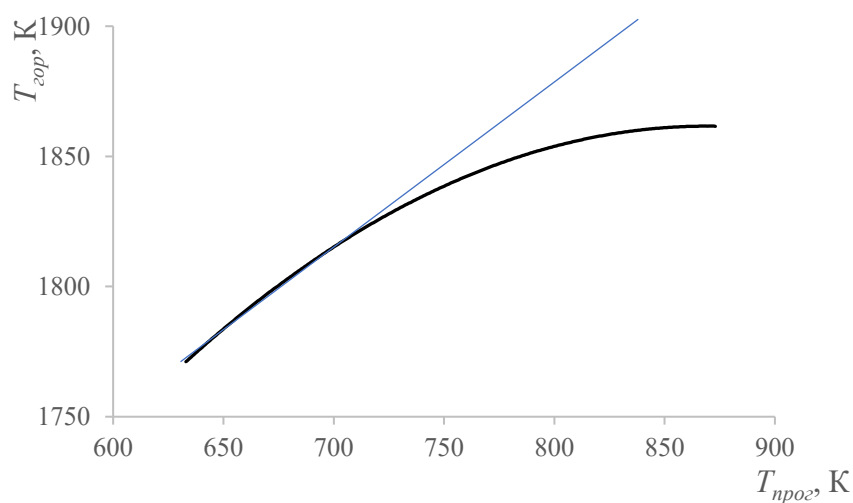


Рисунок 3.27 – Максимальные температуры, развиваемые в процессе синтеза

При увеличении температуры предварительного подогрева 633 К и выше наблюдается стационарный режим горения шихты. Линейный рост максимальной температуры горения с увеличением начальной температуры процесса протекает до 720 К, в дальнейшем наблюдается слабая зависимость T_{max} от $T_{прог}$, при этом

увеличение максимальной температуры горения должно стремиться к значению температуры плавления NiAl (1951 K).

3.3 Получение иммобилизационного материала на основе алюмината неодима методом СВС

В соответствии с вышеописанными механизмами протекания процесса синтеза матричного материала на основе алюмината неодима, можно выделить следующие технологические этапы его получения методом СВС (рис. 3.28): дозировка реагирующих компонентов; смешение реагентов; прессование полученной шихты; обеспечение равномерного прогрева шихты до инициации процесса синтеза; проведение синтеза.

Подготовка шихты осуществляется следующим образом. Исходные вещества: оксид алюминия, оксид актиноида, алюминий и никель дозируются весовым методом из расчета на прохождение реакции синтеза NiAl с образованием алюмината: Al и Ni – 31,5 и 68,5 % масс. соответственно, к ним добавляется 40 % масс. реагирующих компонентов оксидов актиноида и алюминия.

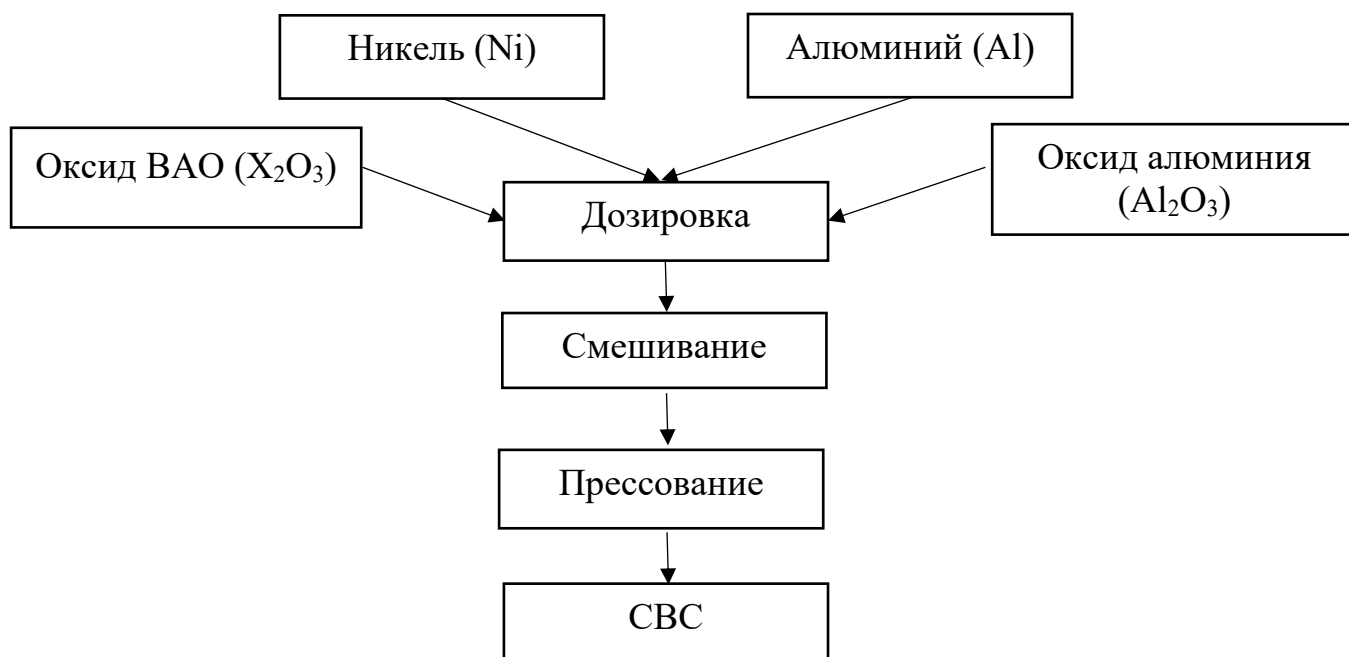


Рисунок 3.28 – Технологическая схема получения матричного материала для иммобилизации актиноидной фракции ВАО методом СВ-синтеза

При этом дозировка оксидов осуществляется в следующем соотношении: 3,3 : 1. Далее шихта перемешивается сухим методом в шнековом кубическом смесителе в течение 30 минут.

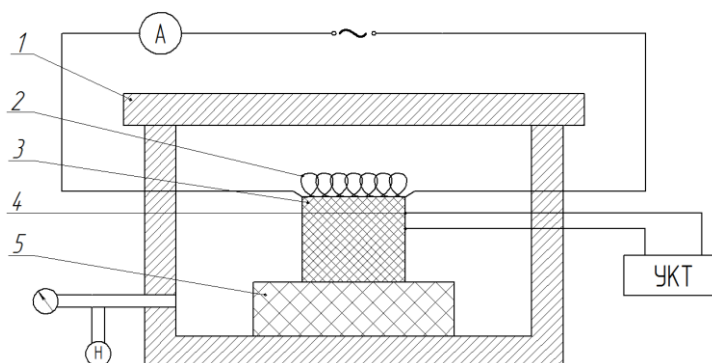


Рисунок 3.29 – Экспериментальная установка для получения СВС-материалов: 1 – крышка реактора; 2 – вольфрамовая нить; 3 – термопара; 4 – синтезируемый образец; 5 – несгораемая подставка

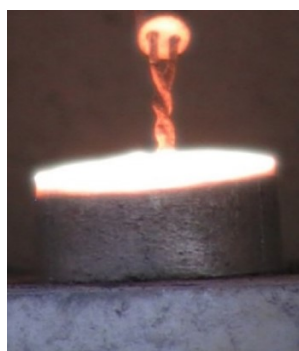
После этого проводится помещение шихты в пресс-формы для изготовления образцов цилиндрической формы при давлении прессования 30 МПа. Время выдержки составляет 1 часа. На следующем этапе шихта извлекается из пресс-форм и помещается в СВС-реактор (рис 3.29).

Для обеспечения стационарного режима горения шихта прогревается до температуры порядка 650 К. Скорость нагрева компонентов шихты при СВ-синтезе составляет от 5 град/сек до 15 град/сек. Скорость распространения волны горения составляет около 2,5 мм/сек. Синтез происходит в режиме послойного горения (рис. 3.30).

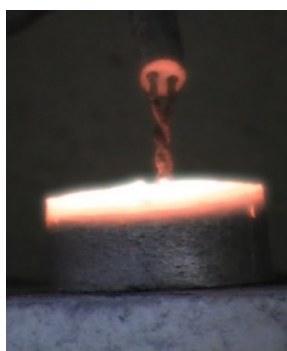
Для осуществления контроля процесса горения шихты компонентов на поверхности образца требуется размещение термопар, с выводом данных на устройство контроля температур ОВЕН. Максимальная температура горения составляет 1860 К.

Применение технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза имеет ряд достоинств по сравнению с традиционными методиками синтеза: простота реализации, высокий массовый и объемный выход продукта, низкие энергетические затраты. Продукт, полученный данным методом, обладает всем

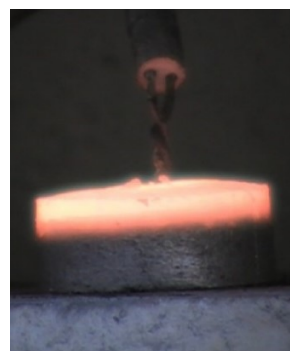
необходимым набором свойств для использования в качестве материала, предназначенного для иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов.



$t = 1$ сек.



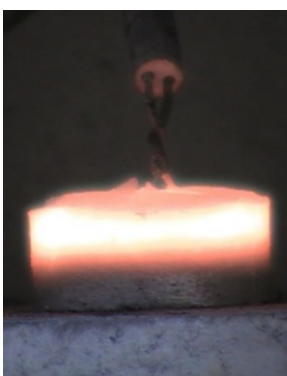
$t = 1,5$ сек.



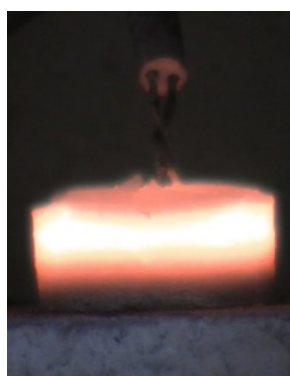
$t = 2$ сек.



$t = 2,5$ сек



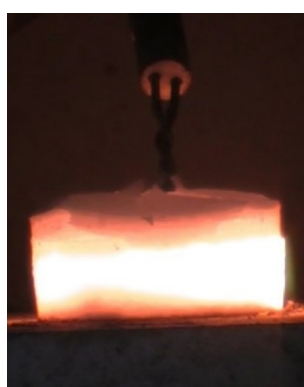
$t = 3$ сек



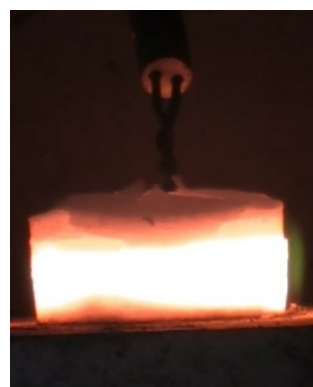
$t = 3,5$ сек



$t = 4$ сек



$t = 4,5$ сек



$t = 5$ сек

Рисунок 3.30 – Синтез алюмината неодима в режиме послойного горения

3.4 Выводы по главе

1. Термодинамический анализ получения алюмината неодима из оксидов Nd_2O_3 и Al_2O_3 , основанный на определении значений стандартной энергии Гиббса с учетом второго приближения Улиха, показал, что значение энергии Гиббса носит положительный характер до температуры протекания реакции около $1,29 \cdot 10^5$ К. Таким образом, протекание реакции в прямом направлении невозможно. Однако существующие лабораторные эксперименты доказывают осуществимость синтеза NdAlO_3 , следовательно, полученные результаты термодинамического расчета некорректны в связи с неточностью существующих термодинамических данных.

2. Использование полуэмпирических зависимостей для определения энергии Гиббса, представленных Фабричной и Сейфертом для алюмината неодима, показало, что реакция синтеза NdAlO_3 из оксидов Nd_2O_3 и Al_2O_3 носит эндотермический характер и возможна при достижении температуры системы выше 900 К. Использование дополнительной экзотермической реакции с большим энергетическим выходом и ее разбавлением системой Nd_2O_3 - Al_2O_3 позволит достичь необходимых параметров синтеза алюмината неодима.

3. Разработана методика расчета принципиальной возможности горения СВС-системы при включении в нее реагирующих оксидов Nd_2O_3 и Al_2O_3 , базирующаяся на определении адиабатической температуры горения.

4. Термодинамический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шести реакций при содержании реагирующих компонентов в СВС-смеси показал, что реализация реакций синтеза TiB_2 , TiC и ZrN позволяет достичь адиабатических температур значительно выше порогового значения температуры ~ 2600 К, при которой возможно разложение алюмината неодима на составляющие. СВ-синтез VB_2 с включением в исходную систему около 46 % масс. Nd_2O_3 - Al_2O_3 требует достижения температур подогрева выше 1100 К. Снижение температуры до 800 К позволит иммобилизовать не более 38 % масс. имитатора РАО. Максимально возможное содержание компонентов при

синтезе TiSi_2 составляет не более 42 масс.% при температуре подогрева около 700 К. Для реакции синтеза NiAl предельное включение составляет 46 % масс. при температуре предварительного подогрева около 700 К. Следовательно, использование реакции получения NiAl в режиме технологического горения для получения матричного материала, содержащего алюминат неодима, является наиболее приемлемыми.

5. Лабораторные эксперименты по синтезу матричного материала на основе алюмината неодима при различном массовом содержании реагирующих компонентов в реакции СВ-синтеза никель алюминия показали, что при содержании в исходной системе выше 40 масс. % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ реакция синтеза NiAl , а, следовательно, NdAlO_3 , не осуществляется вне зависимости от плотности шихты. Максимальная доля перовскита получена в образце с 40 % масс. содержанием реагентов $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и давлении прессования 30 МПа, соответствующего плотности $5,15 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$. Стационарный режим горения шихты наблюдается при температуре предварительного подогрева 633 К и выше. Превышение температуры выше 720 К оказывает слабую зависимость на температуру синтеза.

6. Наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными данными по синтезу материала при использовании никель-алюминиевой шихты с массовым содержанием реагирующих компонентов с результатами численного моделирования в соответствии с разработанной расчетной методикой.

Глава 4 Исследование физико-механических и физико-химических свойств матричного материала на основе NdAlO_3

4.1 Определение гидролитической устойчивости и физико-механических характеристик матричных элементов

Для надежной иммобилизации радионуклидов в матричный материал при длительном захоронении в геологических формациях к матрице предъявляется ряд определенных физических и химических требований, позволяющих гарантировать стабильность включения в течении всего времени обращения. Так, например, при изменении теплофизических характеристик, таких как теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, может происходить образование микроскопических напряжений вследствие чрезмерного разогрева из-за не прекращающегося радиоактивного распада элементов, включенных в матричный материал, приводящих к снижению целостности и механической прочности матрицы. Хорошая термическая стабильность также необходима и для избегания интенсификации процессов коррозии матрицы [53].

Не менее важными являются механические характеристики, отклонение которых при механических нагрузках по причине транспортировки, хранения и захоронении может привести к появлению трещин, разломов или полному разрушению, приводящее к снижению устойчивости к процессам выщелачивания. Низкая гидролитическая стабильность матричных элементов может привести к выходу радиоактивных элементов за пределы созданного барьера путем выщелачивания грунтовыми водами и привести к обширному загрязнению окружающей среды.

В данной главе рассмотрены основные характеристики синтезируемого материала на основе алюмината неодима со структурой перовскита, синтезированного методом СВС.

Цель проведения эксперимента по выщелачиванию полученных образцов заключалась в определении химической устойчивости отвержденных имитаторов

радиоактивных отходов посредством выщелачивания радионуклидов в матричном материале при длительном контакте с водой.

Методика испытания образцов на выщелачиваемость при 90° С основана на статическом тесте для монолитных образцов с известной геометрической поверхностью МСС-1 МАГАТЭ.

Для испытания использовались только монолитные образцы правильной геометрической формы с легкоопределяемой площадью геометрической поверхности образцы, полученный при следующих условиях: массовое содержание реагирующих компонентов варьировалось от 20 до 40 %, давление прессования – 10 - 30 МПа (плотность образцов лежала от 4,84 до 5,15 г/см³). Диаметр образцов оставлял 22 - 25 мм, высота 10 - 12 мм, масса – 28 - 32 г.

Определение полной площади поверхности образцов осуществлялось методом БЭТ.

Опыты по выщелачиванию проводились в аппарате, описанном в пункте 2.3.5, в качестве выщелачивателя использовалась дистиллированная вода. Для очистки образцов от механических загрязнений их погружали в промывочный раствор на 5 - 7 с. В качестве промывочного раствора был использован этиловый спирт. Промытый образец высушивался на воздухе в течение 30 мин. Далее сосуд с образцом подвергался термостатированию при температуре 90°С.

Через 3, 10, 20 и 28 суток выщелачивающий раствор подвергался ИСП-МС анализу.

Скорость выщелачивания имитатора радиоактивных отходов определяли в соответствии со следующим соотношением [139]:

$$v = \frac{L_{Nd}}{C * t * S} \left(\frac{\Gamma}{\text{см}^2 * \text{сут}} \right),$$

где L_{Nd} – количество неодима в растворе, г; C – количество неодима в образце, г; t – время выщелачивания, сут.; S – удельная площадь поверхности образца, см²/г.

На рисунке 4.1 представлены скорости ($10^{-10} \left(\frac{\Gamma}{\text{см}^2 * \text{сут}} \right)$) выщелачивания образцов с разными значениями плотностей, зависящие от давления прессования.

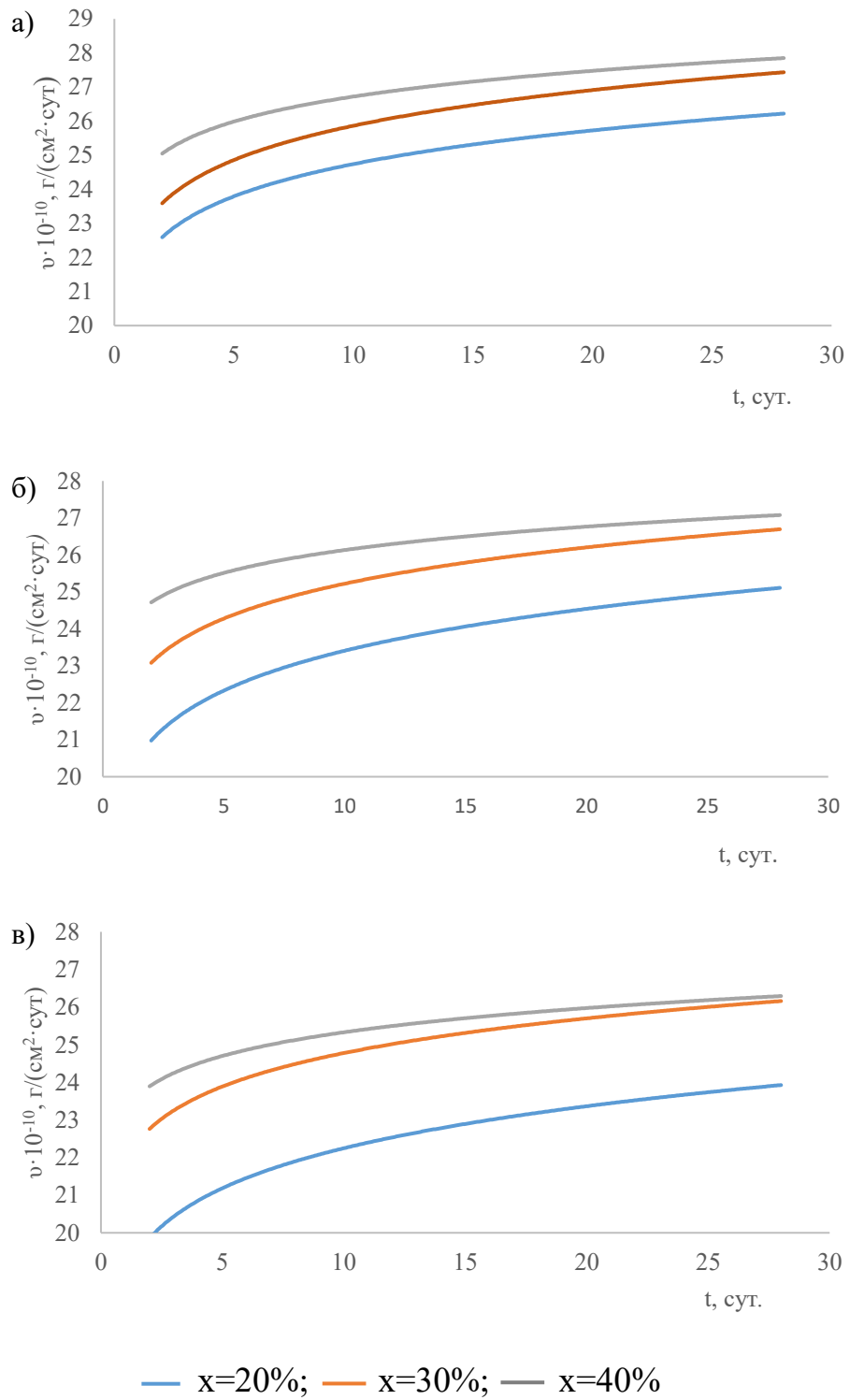


Рисунок 4.1 – Скорость выщелачивания неодима из матричного материала:

а) $P = 10$ МПа; б) $P = 20$ МПа; в) $P = 30$ МПа

Значения средних скоростей выщелачивания образцов сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 Средние значения скоростей выщелачивания

Параметры образца	20 % масс. Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃			30 % масс. Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃			40 % масс. Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃		
	Образец								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Давление Р, МПа	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Удельная поверхность образца S, см²/г	26,20	23,67	20,21	25,45	24,33	19,40	27,11	23,94	19,99
Плотность образца ρ, г/см³	4,84	5,01	5,14	4,87	5,09	5,19	4,9	5,04	5,15
Открытая пористость s, %	27,10 %	23,40 %	16,20 %	27,32 %	26,40 %	15,96 %	27,90 %	24,60 %	16,14 %
Средняя скорость выщелачивания v , 10 ⁻¹⁰ $\left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}\right)$	24,83	23,53	22,39	25,95	25,3	24,85	26,58	26,18	25,38
Максимальное значение скорость выщелачивания согласно ГОСТ Р 50926-96 $\left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}\right)$								10 ⁻⁷	

Как видно из представленных зависимостей, скорость выщелачивания меняется в зависимости от пористости образцов, обусловленных разными режимами подготовки исходной шихты. Так, при увеличении давления прессования с 10 до 30 МПа, т.е. изменении плотности с 94 до 98% от теоретической, происходит снижение открытой пористости в среднем на 11%, приводящее к уменьшению скорости выщелачивания имитатора актиноидной фракции РАО на 5 – 6%.

Среднее значение скорости выщелачивания водой при температуре 90° С из матричного материала на основе алюмината неодима составляет порядка $2,5 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}} \right)$ и стремится к значению $2,66 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}} \right)$, обусловленное насыщением матричными материалами выщелачивающего раствора.

При исследовании долговременной устойчивости матричного материала на основе алюмината неодима был произведен расчет линейной скорости коррозии по следующему соотношению [113]:

$$v_{\text{кор}} = \frac{v}{\rho},$$

где $v_{\text{кор}}$ – линейная скорость коррозии материала, см/сут;

v – скорость выщелачивания имитатора ВАО, $\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$;

ρ – плотность матричного материала, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Расчет осуществлялся для максимальной скорости выщелачивания неодима $v = 2,65 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}} \right)$, значение составило:

$$v_{\text{кор}} = 5,15 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}}{\text{сут}},$$

что составляет порядка 2 мм за 1 млн. лет. Таким образом, матричный материал на основе неодима для иммобилизации актиноидной фракции ВАО, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, позволяет надежно изолировать радионуклиды в течении довольно продолжительного времени при постоянном контакте с водной средой.

Для оценки механических свойств матричного материала была проведена серия тестов на определение пределов прочности на сжатие.

Для тестов использовались образцы, полученные при следующих условиях: массовое содержание реагирующих компонентов варьировалось от 20 до 40% Nd_2O_3 , плотность образцов 4,8 – 5,2 г/см³. Диаметр оставлял 21-26 мм, высота 10-11 мм, масса – 27-33 г. Далее образцы подвергались испытанию на разрушение с помощью универсальной испытательной машины INSTRON 5980. Результаты экспериментов по определению пределов прочности на сжатие для иммобилизационного материала на основе алюмината неодима сведены в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 Пределы прочности на сжатие образцов

Характеристика	20 % масс. Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃			30 % масс. Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃			40 % масс. Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃		
	Образец								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Р, МПа	10	20	30	10	20	30	10	20	30
ρ, г/см ³	4,81	5,03	5,14	4,86	5,11	5,18	4,92	5,03	5,16
σ _{сж} , МПа	64,34	68,12	70,44	61,37	64,42	66,16	58,37	61,91	64,33

Как видно из представленной таблицы, предел прочности на сжатие монотонно увеличивается при повышении давления прессования, и, как следствие, снижения пористости конечного продукта. Так, при увеличении давления с 10 до 30 МПа происходит изменение предела прочности в среднем на 10%. Вследствие разбавления имитатором РАО значение прочности также увеличивается на 7 – 9%.

Согласно существующему ГОСТ Р 50926-96, регламентирующему характеристики матричных материалов, минимальный предел прочности на сжатие должен быть не менее 9 МПа, следовательно, все исследуемые образцы отвечают необходимым требованиям.

Таким образом, разработанный матричный материал на основе алюмината неодима удовлетворяет рекомендуемым требованиям по прочностным свойствам и гидролитической стабильности.

4.2 Влияние дозовых нагрузок на процессы гидролитической стабильности, изменения механических и структурных характеристик матричного материала

Вследствие облучения матричного материала в процессе долговременного обращения возможно наблюдение следующих процессов: нагрев, происходящий по причине непрекращающегося распада коротко- и долгоживущих элементов в соответствии с цепочками трансформации радиоактивного семейства; локализованное замещение ионов: разупорядочение или другие глобальные

перегруппировки катионов и анионов в матричной структуре целевого продукта. Рассмотрим влияние данных механизмов на изменение структуры и физико-механических характеристик матричного материала.

Поглощение радиации любого рода твердым телом приводит к его разогреву. Интенсивность увеличения температуры зависит от степени поглощения энергии, физических свойств материала, а также способности системы отводить выделяющееся тепло в окружающую его среду. В случае радиоактивных отходов, возможно значительное тепловыделение: так, например, при загрузке в хранилище отходов, содержащих ОЯТ, начальная температура может достигать значений выше 600°C вследствие саморазогрева благодаря различным радиоактивным распадам и эффектам, основанным на взаимодействии ионизирующего излучения с веществом, и достигнуть значения около 300°C после 100 лет хранения [54, 64].

В основном саморазрушение структуры материала является результатом α -излучения (таблица 4.3) актиноидной фракции отходов так как в результате α -распада ядра гелия уносят порядка 98% энергии распада материнского ядра и среднее значение энергии испускаемых частиц лежит в пределах от 4,5 до 5,5 МэВ [141].

Таблица 4.3 Интенсивность распадов во времени в боросиликатном стекле, содержащим отходы реактора SRP

Время, г.	Количество α -распадов в 1 гр.	Количество β -распадов в 1 гр.	α -доза, рад	Суммарная β - и γ -доза, рад
1	$2 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^8$
10^1	$2 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^9$
10^2	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{10}$
10^3	$1 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{10}$
10^4	$3 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
10^5	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$
10^6	$1 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$

При оценке последствий реакции продуктов распада с твердым материалом необходимо учитывать вид (упругий или неупругие) и энергетический вклад механизма взаимодействия, зависящий от того, какую энергию имеет бомбардирующая частица и с каким электроном иона-цели происходит это взаимодействие. Если скорость частицы ниже скорости орбитального электрона, то вероятность возбуждения электрона мала, и большая часть энергии будет передаваться ионному ядру, в противоположном случае явление возбуждения будет доминировать. Как правило, процессы неупругого взаимодействия протекают, когда энергия частицы, выраженная в кэВ, больше чем атомный вес, следовательно, для α -частиц, образованных в результате распадов в радиоактивных отходах, основным механизмом потери энергии является ионизация. Трек такой частицы в твердом веществе составляет 10 – 20 нм и наибольшие повреждения структуры материала происходят в конце пути частицы. В тоже время, в процессе потери энергии, возможно протекание нескольких столкновительных реакций с ядрами среды. Каждое из этих событий в общем и целом порождает небольшое количество ионов, таким образом явление повреждения структуры материала имеет место на протяжении всего пути. Вследствие этого может возникнуть рекомбинация вакансий и междоузлий и этот процесс усиливается за счет присутствия неповрежденного материала [142, 143].

Радиоактивные отходы, являясь источником альфа-излучения, способны к продуцированию высокоэнергетических потоков электронов, вызывающих появлению пар Френкеля. Уменьшение энергии испущенных электронов осуществляется посредством процесса ионизации. Для некоторых видов отходов ионизационные эффекты от взаимодействия бета-частиц с веществом могут носить существенную роль. Кроме того, β -распады могут стать главным источником теплообразования на протяжении первых 500 лет хранения, и поэтому играют важную роль в определении температур, а, следовательно, и процессов разрушения матричного материала [141].

Ионизирующее гамма-излучение может приводить к дефектообразованию, разрывам химических связей или вызывать явление аморфизации, если материал чувствителен к радиолизу. Другим источником повреждения матричного материала вследствие гамма-облучения является вторичное потоки бета-частиц, образованные в результате взаимодействия высокоэнергетического электромагнитного излучения с веществом, приводящие к образованию единичных смещений (появлению пар Френкеля) [145].

При изучении явления радиационной устойчивости отвержденных радиоактивных отходов используются различные виды облучения: γ -облучение, облучение заряженными частицами на ускорителях или путем включения α -источников в матричный материал, нейтронное облучение потоком быстрых нейтронов в каналах ядерных реакторов, имитирующее радиационные повреждения от α -частиц и ядер-отдачи в кристаллических структурах. Быстрые нейтроны рассеивают энергию при упругих столкновениях, что приводит к многочисленным смещениям атомов, облучение действует подобно ядрам отдачи, одиноко, при этом невозможно эмитировать влияние накопления образования ядер гелия [144].

В данной работе для моделирования процессов радиационного повреждения структуры синтезируемых образцов используется нейтронное излучение как наиболее интенсивный метод имитации поражения, характеризующийся меньшими временными затратами по сравнению с включением α -источников в образец. Применение потоков заряженных частиц является нецелесообразным так как зона повреждения структуры характеризуется лишь тонким приповерхностным слоем без существенного изменения внутренней структуры. Использование γ -излучения симулирует повреждения, вызванные β -распадами, и не может использоваться в качестве моделирования процессов взаимодействия α -частиц с веществом [141].

Для рассмотрения радиационной устойчивости было изготовлено 3 образца матричного материала с параметрами, представленными в таблице 4.4.

Таблица 4.4 Параметры образцов, подвергшийся облучению

№	ρ , кг/м ³	Массовое содержание компонентов $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, %
1	5,14	20
2	5,16	30
3	5,17	40

Полученные образцы размещались в центральном канале №2 исследовательского реактора ИРТ-Т для облучения потоком быстрых нейтронов ($\Phi = 10^{14}$ н/см²·с) и набора флюенсов с максимальной величиной $9,2 \cdot 10^{19}$ н/см². Схема расположения экспериментальных каналов исследовательского реактора ИРТ-Т представлена на рисунке 4.2.

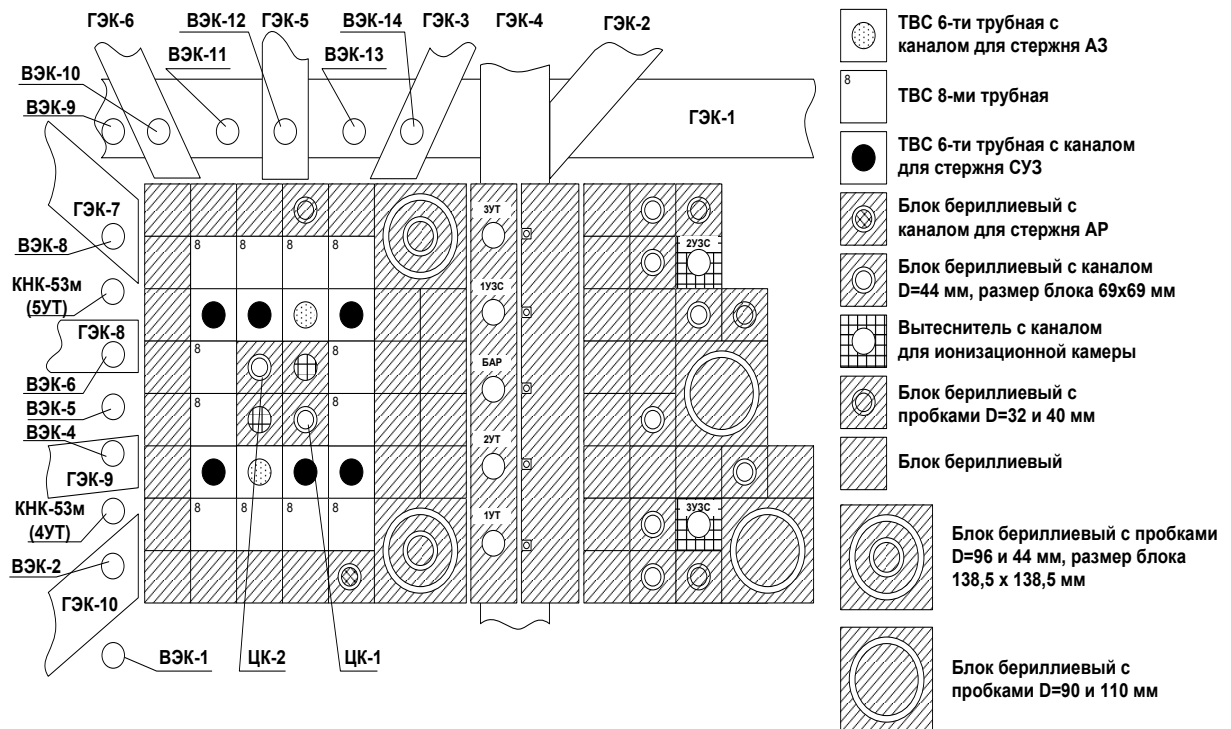


Рисунок 4.2 – Схема каналов активной зоны реактора ИРТ-Т

Макроскопическое изменение объемов образцов $\frac{\Delta V}{V_n}$ в зависимости от дозы облучения, обусловленное ростом плотности, представлено на рисунке 4.3.

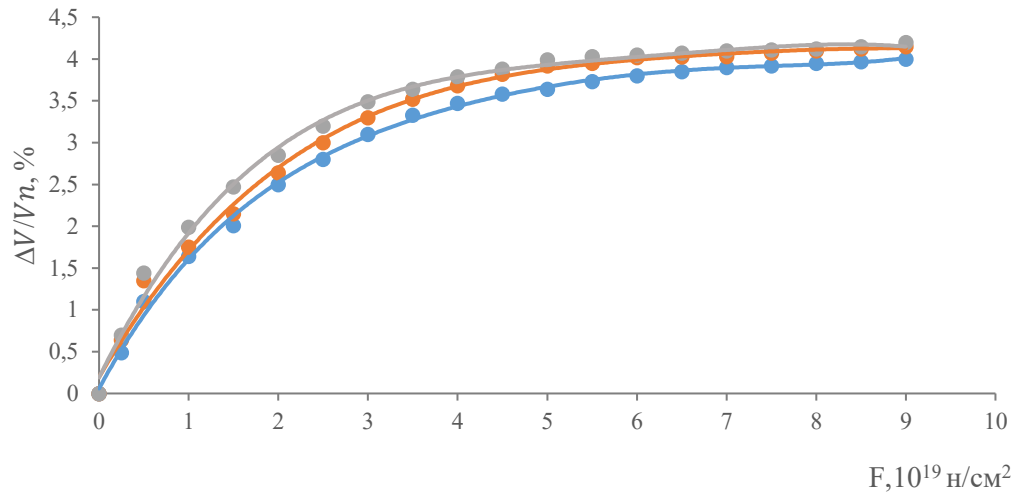


Рисунок 4.3 – Относительное увеличение объема образцов при облучении с разным содержанием компонентов: — $x=20\%$; — $x=30\%$; — $x=40\%$

Как видно из представленных зависимостей, в процессе облучения образцов при дозовых нагрузках до $4 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ происходит разрушение кристаллической структуры, обусловленное появлением дефектов, приводящие к изменению плотности образцов, наблюдается радиационное распухание. В дальнейшем процесс монотонно возрастает и стремится к насыщению; максимальное изменение объема составляет $4 - 4,3\%$.

Полученные распределения изменения объема хорошо коррелируют с теоретической зависимостью влияния дозы облучения на изменения объема, описанной Валдом и Вебером [146], в соответствии со следующим выражением:

$$\frac{\Delta V}{V} = A(1 - \exp(-BD)),$$

где A – изменение объема при насыщении, B – число повреждений в материале, приходящееся на единицу дозы облучения.

Общая схема развития радиационных повреждений характерна для всех образцов характеризуется двухстадийным процессом (рисунок 4.4). Первая стадия наблюдается при дозе около 10^{17} н/см^2 (рисунок 4.4 б, д), обусловлена незначительным уменьшением (на $5 - 12 \%$) брэгговских дифракционными максимумов с незначительными вкладами диффузионно-рассеянных компонент. Повреждения определяются накоплением изолированных

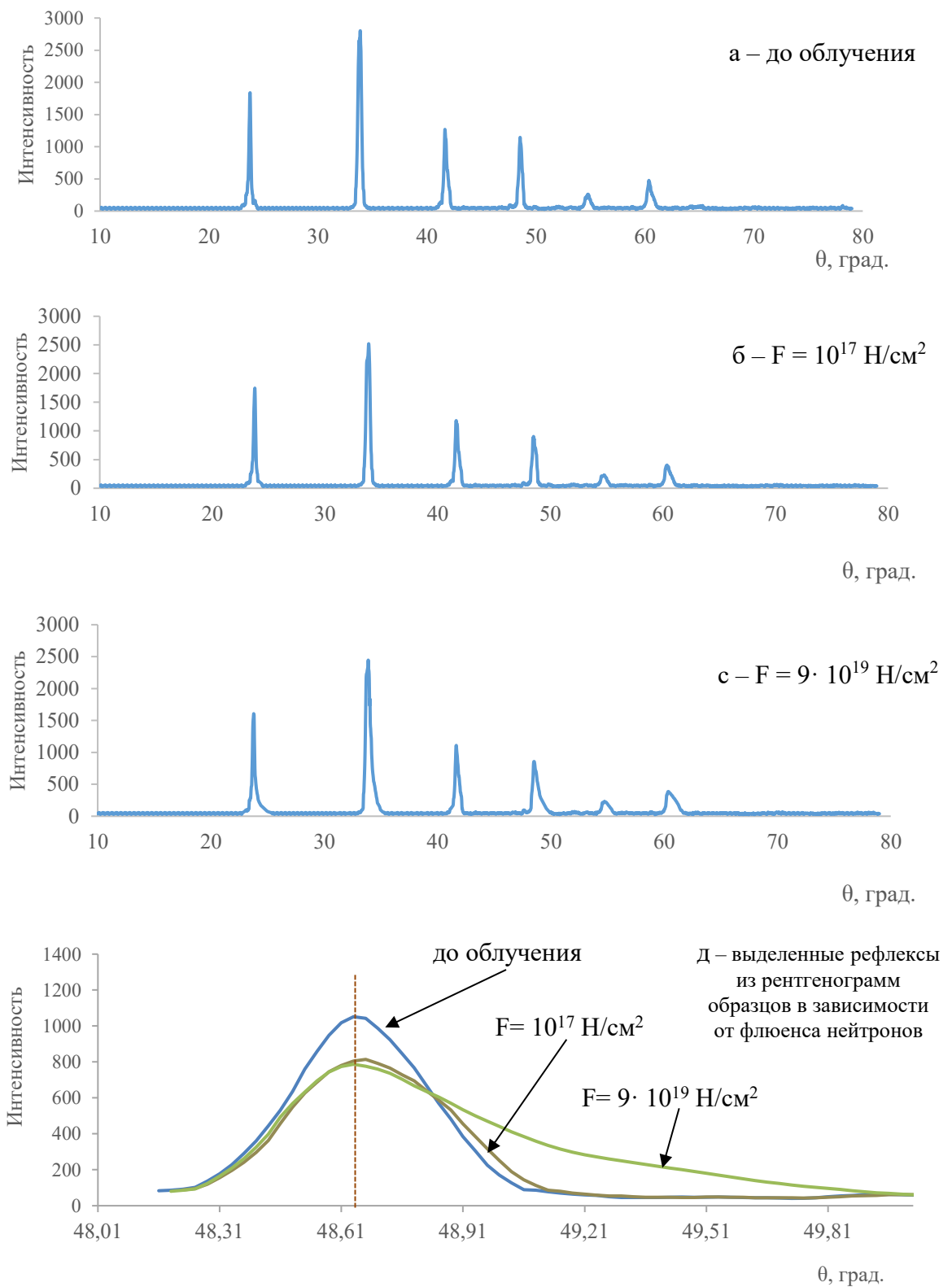


Рисунок 4.4 – Выделенные брэгговские дифракционные максимумы NdAlO_3 рентгенограммы образцов после облучения потоком нейтронного излучения

точечных дефектов, вызывающих увеличение объема элементарной ячейки и искажения, объясняющие снижение плотности.

Вторая стадия (рисунок 4.4 с, д) проявляется при дальнейшем облучении и дозовых нагрузках $10^{17} - 9 \cdot 10^{19}$ Н/см² и характеризуется большим уменьшением интенсивности брэгговских дифракционных максимумов, с проявлением ассиметричности вследствие повышенного вклада диффузионно-рассеянных компонент; микроструктура должна включать области с искаженной кристаллической структурой, образованные перемещением ядер отдачи.

Данные постоянных решетки перовскита для наблюдаемых образцов до и после облучения максимальным флюенсом сведены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 Изменение параметров кристаллической решетки образцов в процессе облучения

Образец с содержание компонентов, % масс.	Параметры решетки, нм	
	до облучения	после облучения
10	a= 5.3149	a= 5.5236
	c=12.9145	c=13.8401
20	a=5.3154	a=5.5245
	c=12.9160	c=13.8362
30	a=5.3251	a=5.5110
	c=12.9250	c=13.8349

Для всех образцов анизотропия расширения в направлении оси «с» вызывается размещением выбитых атомов в этом направлении.

Облучение матричного материала не показало появления трещин или растрескивания, таблетки сохранили форму и механическую целостность. Вероятнее всего, данный факт может быть объяснен наличием большого числа пор в образцах, обеспечивающих определенную релаксацию возникающих эффектов набухания кристаллической решетки в процессе набора флюенса.

В целях определения влияния процессов облучения на гидролитическую стабильность матричных элементов были определены скорости выщелачивания образцов при максимальном флюенсе нейтронов по предложенной ранее методике.

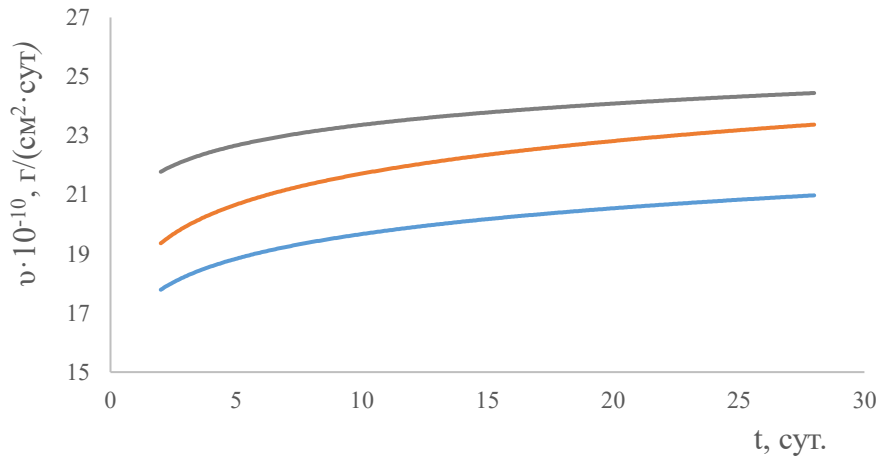


Рисунок 4.5 – Скорость выщелачивания имитатора из керамики после облучения в активной зоне реактора ИРТ-Т с массовым содержанием реагирующих компонентов: — $x=20\%$; — $x=30\%$; — $x=40\%$

Значения средних скоростей выщелачивания представлены в таблице 4.6. Для всех образцов наблюдается уменьшение гидролитической стабильности в среднем на 10 – 13%. Наиболее вероятное объяснение данного явления обусловлено ростом объема отдельных дефектов вследствие увеличения числа и среднего диаметра пор матричного материала, а также развития дислокационных петель.

Таблица 4.6 Средняя скорость выщелачивания образцов

Степень разбавления	Средняя скорость выщелачивания $v, 10^{-10} \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$	
	до облучения	После облучения
20	22,39	19,78
30	24,85	21,83
40	25,38	23,43

Как видно из таблицы, значения скоростей для всех образцов не превышают требования ($10^{-7} \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$), предъявляемые к матричным материалам в соответствии с ГОСТ Р 50926-96 [147].

Изменение прочностных свойств матричных образцов, вызванное имитацией дозовых нагрузок в процессе длительного хранения, представлено в таблице 4.7.

Таблица 4.7 Предел прочности на сжатие матричных образцов.

Параметры образца	20 % разбавления			30 % разбавления			40 % разбавления		
	Образец								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sigma_{\text{сж}}$ ДО облучения, МПа	64,34	68,12	70,44	61,37	64,42	66,16	58,37	61,91	64,33
$\sigma_{\text{сж}}$ ПОСЛЕ облучения, МПа	59.52	64.03	66.31	58.30	61.74	61.52	54.88	58.50	60.42

Как видно из представленной таблицы, изменение пределов прочности на сжатие в среднем составило 7%; оно обусловлено появлением различного рода дефектов в кристаллической структуре матричного материала. Данные $\sigma_{\text{сж}}$ не превышают порогового значения $\sigma_{\text{сж}} = 9$ МПа в соответствии с ГОСТ Р 50926-96. Таким образом, разрабатываемый матричный материал может быть использован для надежной иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов при длительном хранении.

4.3 Выводы по главе

1. Исследование устойчивости к процессам выщелачивания матричного материала на основе алюмината неодима, полученного в режиме технологического горения, показало, что скорость выщелачивания зависит от пористости образцов, обусловленной параметрами подготовки исходной шихты – давлением прессования и разбавлением. Снижение открытой пористости на 11 % при уменьшении плотности образцов на 4 % снижает скорость выщелачивания

имитатора ВАО из образца на 5 – 6% до максимального значения, равного значению $2,66 \cdot 10^{-9} \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$. Среднее значение скорости выщелачивания $2,46 \cdot 10^{-9} \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$, что в 100 раз ниже, чем максимально допустимая скорость выщелачивания актиноидов из отвержденных материалов $10^{-7} \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$ в соответствии с ГОСТ Р 50926-96. Значение максимальной линейной скорости коррозии матричного материала составляет порядка $5,15 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}}{\text{сут}}$, что позволяет говорить о надежной изоляции радионуклидов в течении довольно продолжительного времени при постоянном контакте с водной средой.

2. При повышении давления прессования, т.е. при увеличении плотности исходной шихты компонентов и снижении пористости конечного продукта горения, происходит увеличение предела прочности на сжатие образцов. Аналогичное поведение наблюдается и при увеличении содержания реагирующих компонентов: повышение количества $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 10 % масс. приводит к увеличению предела прочности на 7 – 9%. Значение предела прочности на сжатие для всех полученных образцов лежит в диапазоне 61,37 – 70,44 МПа и превышает требованиям по прочности (не менее 9 МПа), предъявляемые ГОСТ Р 50926-96.

3 Исследование изменения характеристик матричного материала путем радиационного повреждения структуры потоком нейтронного облучения в исследовательском ядерном реакторе показало незначительное разрушение кристаллической структуры при флюенсе $10^{19} \text{ н/см}^2 \cdot \text{с}$, обусловленное появлением дефектов, приводящих к изменению максимального значения плотности на 4,3%. Увеличение скоростей выщелачивания имитатора из матриц составляет в среднем 10 – 13% по сравнению со значениями, полученными для необлученных образцов, и не превышают рекомендуемого значения ($10^{-7} \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$). Значение пределов прочности на сжатие в среднем уменьшилось на 7%, что также не превышает порогового значения 9 МПа. Таким образом, разрабатываемый материал может быть использован в качестве иммобилизирующей матрицы актиноидной фракции радиоактивных отходов.

Выводы

1. В результате расчетно-теоретического анализа реакции получения алюмината неодима было установлено, что протекание реакции возможно лишь при температурах выше 900 К, следовательно необходимо использование дополнительной СВС-реакции с высоким энергетическим выходом.

2. Численные исследования, основанные на определении адиабатической температуры горения системы Ni-Al при включении в нее реагирующих компонентов $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, позволили определить критические параметры, при которых возможен процесс горения и образование NdAlO_3 : содержание реагирующих компонентов не должно превышать ~ 46 масс. %; начальная температура подогрева шихты ~ 700 К. Структура полученного материала должна иметь никель-алюминиевый каркас, диспергированный включениями требуемых фазовых составляющих алюмината неодима.

3. Экспериментально установлено, что процесс синтеза матричного материала осуществим при плотностях исходной системы 4,8 – 5,2 г/см³ и содержании реагирующих компонентов не выше 40 % масс. Дальнейший рост плотности системы приводит к термомеханическому разрушению образцов вследствие нестационарности распространения волны горения. При увеличении содержания реагирующих компонентов выше 40 % масс. вне зависимости от плотности шихты наблюдаются локальные очаги горения без разрастания в волну горения с последующим затуханием реакции синтеза.

4. Экспериментальное исследование влияния параметров проведения синтеза на фазовый состав материала показало, что максимальная доля алюмината неодима получена в образце с 40 % массовым содержанием реагирующих компонентов и плотностью системы, равной 5,15 г/см³.

5. Среднее значение скорости выщелачивания имитатора актиноидов из матрицы составляет $2,46 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сут), что ниже известных значений боросиликатных и фосфатных стекол приблизительно в 10^3 раз и не превышает

рекомендуемого значения 10^{-7} г/(см²·сут). Предел прочности на сжатие синтезированных образцов лежит в диапазоне 61,37 – 70,44 МПа.

6. В процессе имитации длительного хранения матричного материала наблюдается незначительное разрушение кристаллической структуры, обусловленное появлением дефектов. Снижение гидролитической стабильности в среднем составило 10 – 13%, а изменение пределов прочности на сжатие 7%, при этом характеристики образцов отвечают необходимым требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 50926-96.

7. Разработана технологическая схема получения матричного материала на основе алюмината неодима методом СВС. Рекомендуемая дозировка компонентов Al и Ni – 31,5 и 68,5 % масс. соответственно; к ним добавляется 40 % масс. реагирующих компонентов оксидов актиноида и алюминия в соотношении 3,3 : 1. Перемешивание осуществляется в течение 30 минут с дальнейшим помещением шихты в пресс-формы при давлении прессования 30 МПа в течение 1 часа. Скорость нагрева компонентов шихты при СВ-синтезе в условиях остаточного давления 300 Па составляет от 5 до 15 град/сек до температуры 650 К и последующего старта реакции синтеза, позволяющего получить иммобилизационный материал актиноидной фракции радиоактивных отходов с характеристиками, отвечающими необходимым требованиям.

Список используемой источников

1. Скачек, Михаил Андреевич. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для вузов / М. А. Скачек. – Москва: Изд-во МЭИ, 2007. – 448 с.
2. Шульга, Н. А. Обращение с различными типами радиоактивных отходов / Н. А. Шульга // Атомная техника за рубежом научно-технический журнал: / Росатом; Государственная корпорация по атомной энергии; Ядерное общество России (ЯОР). – 2002 . – № 8 . – с. 3-10.
3. Радиоактивные отходы: экологические проблемы и управление: библиографический обзор. Ч. 1, Общие вопросы обработки радиоактивных отходов / Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО РАН); под ред. В. И. Булатова. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1997. – 105 с.
4. Скачек, М. А. Радиоактивные компоненты АЭС: обращение, переработка, локализация: учебное пособие для вузов / Скачек М. А., – Издательский дом МЭИ, 2014. – 552 с.
5. Отходы атомной промышленности. Природа, использование и удаление: пер. с англ. / под ред. Н. Е. Брежнева; под ред. Б. А. Зайцев; под ред. С. П. Потапов. – Москва: Атомиздат, 1963. – 467 с.
6. Antoine Jouan, Thierry Flament, Hugues Binnering. Vitrification experience in France – Development and perspectives // Glass as a waste form and vitrification technology: Summary of an international workshop. National Academy Press, Washington, D.C., 1996.
7. Bernd Grambow, Corrosion behavior of glass: remaining scientific issues // Glass as a waste form and vitrification technology: Summary of an international workshop. National Academy Press, Washington, D.C., 1996.
8. Wronkiewicz D.J. Radionuclide decay effects on glass corrosion and weathering Argonne national laboratory, ANL/CMT/CP-80028, 1993.

9. Vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste. Handbook. U.S. environmental protection agency, EPA/625/R-92/002, May 1992.
10. Allen G. Croff. Identification and summary of characterization of materials potentially requiring vitrification // Glass as a waste form and vitrification technology: Summary of an international workshop. National Academy Press, Washington, D.C., 1996.
11. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: учебное пособие/ Вена: Международное агентство по атомной энергии, IAEA-TCS-27, 2005. – 230 с.
12. Стефановский С.В., Князев О.А., Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Омеляненко Б.И., Дей Р.А., Вэнс Е.Р. Синтез и характеристика материала Synroc, полученного индукционным плавлением в холодном тигле. // Перспективные материалы – 1997. – № 2. – с. 85-90.
13. Oversby V.M., Vance E.R. Comparison of ceramic waste forms produced by hot uniaxial pressing and by cold pressing and sintering // Materials Research Society Symposia Proceedings – 1995. – V. 353. – pp. 123-137
14. Armantrout G.A., Farmer J.C. U.S. Pu Disposition Ceramic Activities: Fabrication Processes for Ceramics // U.S.-Russian Experts Workshop on Ceramics and Glass Formulations and Characterizations & Pu Recoverability from Ceramics & Glasses. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1997. UCRL-MI-126888.
15. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии – Харьков, 1997. – 144 С.
16. Dislich H. Sol-gel: science, processes and products. // Journal of Non-Crystal Solids. – 1986. – V.26. – pp. 115-116.
17. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы – Л.: Химия, 1981 – 248 с.
18. Майдукова Т.П., Гудина Э.Н., Манджагаладзе Э.Н. Сравнительная оценка различных методов получения моноалюмината иттрия. // Известия АН СССР (неорганические материалы) – 1978. – Т.14. – С. 1090-1093.

19. Керамика из высокоогнеупорных окислов. / Под ред. Полубояринова Д.Н. и Попильского Р.Я. – М.: Металлургия, 1977 – 303 С.
20. Будников П.П., Балкевич В.Л. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров – М.: Издательство литературы по строительству, 1972 – 552 С.
21. Levins D.M., et al. Fabrication and Performance of Synroc. // Spectrum 86, Proc. American Nuclear Society, Int. Topical Meeting on Waste Management – 1987. – pp. 1137-1147.
22. Ляшенко А.В. СВЧ-иммобилизация высокоактивных промышленных отходов. – М.: Наука, 2004 – 275 с.
23. Шашуков Е.А. Изучение возможности применения метода горячего прессования в двухстадийном процессе отверждения В АО с использованием неорганического матричного материала // Труды НПО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина". – СПб. – 1986-95.
24. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР.– 1972. – Т. 204, №2. – С.366-370.
25. Мержанов А.Г. СВС-процесс: теория и практика горения.– Черноголовка, 1981. – 31с.
26. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез./"Физическая химия": Современные проблемы. Ежегодник. Под ред. Я.М.Колотыркина – М.: Химия, 1983. – С.6-45.
27. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S., Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications, in: Advances in Chemical Engineering. – Wei, J., Ed., New York: Academic Press. – 1998. – Vol. 24 – pp. 79-226.
28. Ochkin A.V., Stefanovsky S.V., Rovny S.I. Selection of matrices for immobilization of actinide fraction of HLW. // Materials Research Society Symposia Proceedings – 2003. – V.757. – pp.1-5.

29. Бабаев Н.С., Очкин А.В., Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И. Принципы подбора матриц для включения высокоактивных отходов. // Атомная энергия. – 2003. – Т.94. – № 5. – С. 352-362.

30. Пронкин, Николай Степанович. Обеспечение безопасности обращения с радиоактивными отходами предприятий ядерного топливного цикла: учебное пособие / Н. С. Пронкин. – Москва: Логос, 2012. – 417 с.

31. Седов, Вячеслав Михайлович. Технология переработки жидких радиоактивных отходов: конспект лекций / В. М. Седов; Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. Кафедра радиохимических процессов ядерной энергетики. – Ленинград: ЛТИ, 1978. – 55 с.

32. Способ очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия; пат. 2369929 Рос. Федерация: G 21 F 9/12 / Сергиенко В. И., Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю.; Заявитель и правообладатель – Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук – №2369929; заявл. 19.05.2009; опубл. 20.09.2010

33. Стратегия обращения с радиоактивными отходами АО «Концерн Росэнергоатом»: Утв. Госкорпорацией «Росатом» 06.12.2013; введена в действие приказом Концерна от 19.03.2014, № 9/2790-П.

34. Качан П.П., Краснов И. М., Стахив М. Р. Опыт эксплуатации комплекса переработки радиоактивных отходов на смоленской АЭС // Радиоактивные отходы. – 2018. – №2. – с. 34-41

35. Donald I. W., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. // Journal of materials science. – 1997. – №32. – p. 5851-5887.

36. Glenn McCracken. Technical and operational risk management for Sellafield Drypac Plant (SDP) // Proceedings of Waste management Conference. – 2000. – pp.1-7.

37. J. Bradley Mason, Thomas W. Oliver. Studvik processing facility pyrolysis/steam reforming technology for volume and weight reduction and stabilization

of LLRW and mixed waste // Proceedings of Waste management Conference – 1999. – pp.1-8

38. G. Harrop. The Design and Construction of the Advanced Mixed Waste Treatment Facility // Proceedings of Waste management Conference. – 2003. – pp.1-12

39. Никифоров, Александр Сергеевич. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А. С. Никифоров, В. В. Куличенко, М. И. Жихарев. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 183 с.

40. Федорчук, Ю. М. Технология основных производств, утилизация и переработка отходов: учебное пособие для вузов / Ю. М. Федорчук, А. М. Плахов; Томский политехнический университет (ТПУ), Институт дистанционного образования (ИДО). – 2-е изд., перераб. и доп. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 172 с.

41. International Atomic Energy Agency. Disposal of Radioactive Waste. Specific Safety Requirements, Safety Standards SSR-5 – IAEA, Vienna, – 2011. – 83 p.

42. Milloy C., Nicholson D., Dutton T. A review of international HGW deep ocean engineering disposal studies. // Underwater Technol. – 1989. – V.15. – №2. – pp. 10-16.

43. International Atomic Energy Agency. Siting of Near Surface Disposal Facilities, Safety Standards, Safety Guide DD 111-G3.1. – IAEA, Vienna. – 1994. – 52 p.

44. Chapman N.A., McEwen T.J. and Beale H. Geological Environments for Deep Disposal of Intermediate Level Wastes // Proceedings of IAEA International Symposium on the Siting, Design and Construction of Underground Repositories for Radioactive Wastes, 1986 , IAEA-SM-289/37, pp 311 – 328

45. Davies G. Radwaste disposal // Marine Pollution Bulletin – 1988.– V.19. – №11. – P. 552.

46. J. Magill et al., Impact limits of partitioning and transmutation scenarios on the radiotoxicity of actinides in radioactive waste // Nuclear Energy. – 2003. – V.42. – №.5. – pp. 263 – 277.

47. Salvatores M. Nuclear fuel cycle strategies including partitioning and transmutative // Nuclear Engineering and Design. – 2005. – V.235. – p. 805-816.
48. Wakabayashi T. Transmutation Characteristics of MA and LLFP in a Fast Reactor // Progress Nuclear Energy – 2002. – V.40. – p. 3-4.
49. Полуэктов П.П., Кащеев В.А., Поляков А.С. Радиоактивные отходы – в недра. // Наука в России. – 1992. – №4. – С. 22-26.
50. Чекалин С.В., Мухамеджанов М.Ж. Перспективы космической изоляции радиоактивных отходов. // Энергия: Экономика, техника, экология – 1993. – №12. – С. 40-43.
51. Fu M., Yang H., Wu C., Zhang, Y., You C., Qian J. Effects of Temperature on the Properties of α -High-level Radioactive Waste Immobilized, Hardened Magnesium Phosphate Cement. // Cailiao Daobao. Materials Review – 2017. – V.31. – p. 86-90
52. Kotatkova J., Zatloukal J., Reiterman P., Kolar k. Concrete and cement composites used for radioactive waste deposition // Journal of Environmental Radioactivity – 2017. – V.178-179. – p.147-155
53. Влияние радиационных нагрузок, характерных для высокоактивных отходов, на свойства цементной матрицы / Варлаков А. П. [и др.] // Радиоактивные отходы – 2018. – № 1. – с. 89-85
54. Иммобилизация средне- и высокоактивных отходов в цементную матрицу: влияние облучения на образование газов и выщелачивание радионуклидов / Ершов Б. Г. [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. – 2008. – № 1. – с. 3-15.
55. Стекла для иммобилизации отходов низкого и среднего уровней радиоактивности / Лаверов Н.П. [и др.] // Геология рудных месторождений – 2013. – Т.5 – №2. – с.87-113
56. Толстова, О.В. Стекла и стеклокристаллические материалы на основе промышленных отходов и горных пород для фиксации отходов АЭС : дис. ... канд. хим. наук.: 05.17.02 / Толстова Ольга Владимировна. – М.. 2002. – 152 с.

57. Bunker B.C., Tallant D.R., Headley T.J., Turner G.L. The structure of leached sodium borosilicate glass // *Physics and Chemistry of Glasses* – 1988. – v. 29. – p. 106-120
58. Heli Jantunen, Risto, Rautioaho, Antti Uusimäki, Seppo Leppävuori. Compositions of MgTiO₃–CaTiO₃ ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology // *Journal of the European Ceramic Society* –2000. –V.20. – p. 2331-2336
59. Никандрова М.В.. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла : дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.14 / Никандрова Мария Владимировна. – СПб.. 2016. – 155 с.
60. Шульц М.М. Стекло: структура, свойства, применение. // *Соровский образовательный журнал*. – 1996. – №3. – с. 49-55
61. Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments / Ledieu A. [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V.343. – p. 3-12
62. Scientific Bases for nuclear waste Management / Weed R.C. [et al.] // *Proceedings of the Symposium on «Science Underlying Radioactive Waste Management»* – 1979. – V.1. – 410 p.
63. Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics / Lee W. E. [et al.] // *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*. – 2006. – V.105. – p. 3-12.
64. Sales B. C., Boatner L. A. Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste // *Science* – 1984. – V. 226. – p. 45-48
65. Hatch L.P., Weth G.C., Tuthill E.J. Ultimate Disposal of High Level Radioactive Wastes – Fixation in Phosphate Glass with Emphasis on the Continuous Mode of Plant Operation. // *Treatment and Storage of High Level Radioactive Wastes*. - Vienna: IAEA. – 1963. – p. 531-545.
66. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат. – 1985. – 184 С.

67. Лобанов Н.С. Создание и применение радиационностойких полименеральных консервантов для захоронения радиоактивных отходов : дис. ... канд. тех. наук.: 05.14.03 / Лобанов Николай Сергеевич. – М.. 2008. – 137 с.
68. Эпоксидные компаунды для иммобилизации радиоактивных отходов / Штромбах Я.И. [и др.] // Атомная энергия. – 2005. – Т.98. – №5. – с. 348-351.
69. Михальченко А.Г., Старченко В.А. Полимерные матрицы, перспективные для иммобилизации тритиевых радиоактивных отходов. // Радиохимия. – 2012. – Т.54. – №4. – с.379-383
70. Newby B. J., O'Brien B. H. Summary of Waste Calcination at the Idaho Nuclear Technology and Engineering Center. – Idaho: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory . – 2000. – 172 p.
71. Экспериментальный роторный индукционный кальцинатор для переработки жидких радиоактивных отходов. / Дмитриев М.С. [и др.] // Известия российской академии наук. Энергетика. – 2008. – №2. – с.71-79.
72. Технология кальцинации жидких радиоактивных отходов в роторном кальцинаторе / Митянин А.С. [и др.] // Экология и промышленность России. – 2012. – №3. – с. 12-15.
73. Андерсон Е.Б., Любцев Р.И., Старченко В. А. Обзоры методов включения долгоживущих радионуклидов в минералоподобные матрицы // Труды НПО "Радиевый институт им. В.Т. Хлопина". – 1992. –96 с.
74. Matzke H.J., Incorporation of transuraic elements in titanate nuclear waste ceramics / Matzke H.J. [et al.] // Journal of American Ceramic society. –1990. – V.73. – p. 370-378.
75. Ewing R.C., Lutze W. High-level nuclear waste immobilization with ceramics // Ceramics international. – 1991. – V.17. – p. 287-293.
76. Donald I.W., Metcalfe B.L., Taylor R.N.J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses // Journal of Materials Science – 1997. – V.32. – p.5851-5887.

77. Перевало С.А. Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы // Российский химический журнал. – 2005. – Т.XLIX. – №.2 – с.107-114.
78. Верещагина Т.А., Васильева Н.Г., Аншиц А.Г. Геоэкологический подход к выбору минералоподобных матриц-фиксаторов радионуклидов для долговременного захоронения в гранитоидах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т.16. – №4 – с.369-383
79. Синтез и исследование свойств бальзатоподобной и монцитной керамики как матрицы для иммобилизации фракции РЗЭ+ ТУЭ и Zr из жидких радиоактивных отходов / Борисов Г.В. [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. – 2005. – №3. – с. 3-9.
80. Винокуров С.Е. Минералоподобные матрицы для иммобилизации актинидов, выделенных из высокоактивных отходов : дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.14 / Винокуров Сергей Евгеньевич. – М.. 2004. – 131 с.
81. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC / Ringwood A. E. [et al.] // Nature. – 1979. – V.278. – p.219–223
82. Dr. Timothy J. White, Segall Robert L., Turner Peter S. Radwaste Immobilization by Structural Modification—the Crystallochemical Properties of SYNROC, a Titanate Ceramic // Angewandte Chemie. International Edition in English. – 1985. – v. 24. – p. 357-365
83. Solomah A.G., Hare T.M., Palmour H. III. Demonstration of the Feasibility of Subsolidus Sintering of Radwaste-Containing SYNROC-B Composition. // Nuclear technology. – 1980. – V.49. – p.183-185
84. Vance E.R. Synroc: A Suitable Waste Form for Actinides. // MRS Bulletin. – 1994. – V.19. – p.28-32
85. Campbel J. et al. Properties of synroc-D nuclear waste form: A state-of-the-art review – Springfield: University of California. – 1971. –102p.
86. Clinard Z.W. Jr., Hobbs L.W., Land C.C., et al. Alpha decay self-irradiation damage in ²³⁸Pu-substituted zirconolite. // Journal of Nuclear Materials. – 1982. – V.105. – p.248-256.

87. Clinord F.W., Rohr D.L., Roof R.B. Structural damage in a self-irradiated zirconolite-based ceramic. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1984. – V.229 [B1]. – p. 581-586.
88. Ewing R.C., Headley T.J. Alpha recoil damage in natural zirconolite. // Journal of Nuclear Materials. – 1983. – V.119. – p.102-109.
89. Шабанова Н. А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: Академкнига. – 2004. – 208 с.
90. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них – М.: Мисис – 2001. – 428 с.
91. Современные технологии получение и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие для вузов / М. А. Скачек. [и др.] – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2012. – 180 с.
92. Бальшин, М. Ю.. Порошковая металлургия / М. Ю. Бальшин. – Москва: Изд-во машиностроительной лит-ры, 1948. – 286 с.
93. Разработка технологий искрового плазменного спекания функциональных керамических и композиционных материалов для изготовления изделий сложной формы / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. О. Хасанов // Современные электроимпульсные методы и технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы сборник докладов научно-технической конференции, 12 октября 2016 г., Москва: / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ) . – Москва : ФГУП ВИАМ , 2016 . – 17 с.
94. Соболев И.А., Стефановский С.В., Лифанов Ф.А. и др. Синтез и исследование плавленных минералоподобных форм радиоактивных отходов. // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – №4/5. – с. 150-160.
95. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. – Л.: Энергоатомиздат.– 1983.– 179 с.
96. Князев О.А., Лифанов Ф.А., Лопух Д.Б., и др. Синтез методом индукционной плавки в холодном тигле минералоподобных материалов,

содержащих имитированные радиоактивные отходы// Физика и химия обработки материалов.– 1996.– №1.– С.133-144.

97. Боровинская И.П., Вишнякова Г.А., Маслов В.М. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения. / Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А.Г.Мержанова. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1975. – с.141-149.

98. Баринова Т.В., Боровинская И.П., Ратников В.И., Игнатьева В.И. Использование технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для иммобилизации высокоактивных отходов в минералоподобную керамику. 2. Иммобилизация цезия в керамике на основе перовскита и цирконалита // Радиохимия. – 2008. – Е.50. – №3. – с.279-181

99. СВС-иммобилизация высокоактивных отходов An-Tс в металлокерамические матричные материалы / Коновалов Э.Е. [и др.] // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2011. – №4. – с.39-44

100. Иммобилизация отходов урана в стеклокристаллическую матрицу с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Коновалов Э.Е. [и др.] // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2011. – №4. – с.45-49

101. Курку мели А. А., Поляков А.С, Молохов М.Н., Борисов Г.Б. Использование СВЧ-энергии при переработке жидких высокоактивных отходов // Атомная энергия. – 1992. – Т. 73. – № 3. – с.21-26

102. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый подход в аналитической химии. // Аналитика и контроль. – 1998. – №3-4ю – с. 3-25.

103. Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S. Handbook of ICP-MS. London: Blackie; New York, Chapman and Hall – 1992. – 64 p.

104. Evans E.H., Giglio J.J., Castillano T.M. and Caruso J.A. Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry. Cambrige: Royal Society of Chemistry. – 1995. – 107 p.

105. Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Издательство Юрайт, 2014. – 551 с
106. Вячеславов, А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота : методическая разработка / Вячеславов, А.С., Померанцева Е.А. –М.: Изд-во МГУ , 2006. – 55с.
107. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. — М.: ИЛ, 1948. – 783 с.
108. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е. К. Васильев, М. С. Нахмансон; Институт земной коры; под ред. С. Б. Брандта. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195 с.
109. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – 2-е изд., доп. и перераб.. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 232 с
110. Кристаллохимия и структурная минералогия. / Под ред. Франк-Каменецкого. – Л. : Наука, 1979. – с. 111- 121.
111. Strachan D.M., Turcotte R. P., Barnes B. O. MCC-1: A Standard Leach Test for Nuclear Waste Forms // Nuclear Technology. – 1982.– V.56. – p.306-312
112. Мюнстер, А.. Химическая термодинамика : пер. с нем. / А. Мюнстер. – Москва: Мир, 1971. – 295 с
113. Льюис, Г.Н. Химическая термодинамика : пер. с англ., нем. / Г. Н. Льюис, М. Рендалл. – Ленинград: НТИ, 1936. – 532 с.
114. Барилович, В. А.. Основы технической термодинамики и теории тепло- и массообмена : учебное пособие / В. А. Барилович, Ю. А. Смирнов. – Москва: Инфра-М, 2014. – 432 с
115. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). –Л.: Энергия, 1973. – 333с.
116. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ.- М.: Атомиздат, 1965. – 460с.

117. Свойства неорганических соединений: Справочник./Под ред. А.И.Ефимова. – Л.: Химия, 1983 – 392 с
118. Entalpy of SmAlO_3 in the range 472–2252 K/ Kopan A. R. [et al.]] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2013. – v.52. – p.328-335
119. Marezio M., Dernier P.D., Remeika J.P., Crystal-structures of Orthorhombic SmAlO_3 and Trigonal NdAlO_3 // Journal of Solid State Chemistry – 1972. –V.4. – p.11-19
120. Iyi N., Inoue Z., Kimura S., The crystal-structure of neodymium hexaaluminate // Journal of Solid State Chemistry – 1974. – v.54. – p.123-135
121. Jancar B., Valant M., Suvorov D. Solid-State Reactions Occurring during the Synthesis of CaTiO_3 – NdAlO_3 Perovskite Solid Solutions // Chemistry of materials. – 2004. – v.16. – p.1075-1082
122. Synthesis of a $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ceramic–Ceramic Composite by Single-Source Precursor CVD / Veith M. [et al.]] // Chemistry of materials. – 2000. – v.12. – p.271-274
123. Fabrichnaya, H.J. Seifert, Assessment of Thermodynamic Functions in the ZrO_2 – Nd_2O_3 – Al_2O_3 system, CALPHAD 32 (2008) 142-151.
124. O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, R. Weland, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, Phase equilibria and thermodynamics in the Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 -system, Z. Metallkd, 92 1083-1097.
125. S. Huan, O. van der Biest, J. Vleugels, L. Li, Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Nd_2O_3 – Y_2O_3 system, Journal of American Ceramic Society – 2006. – v.89. – p. 2596-2601
126. Shackerfold J. F. Ceramic and glass materials: structure, properties, processing / Shackerfold J. F., Doremus R.H. – New York: Springer, 2008. – 201p.
127. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 126 с.

128. Wang Y., Liu Z.K., Chen L.Q. Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl and Ni₃Al from first-principles calculations // Acta Material– 2004. – v.52. – p. 2665-2671
129. Greenwood N, Parish R, Thornton P. Some reaction of metal borides. –J. Chem. Soc., 1985, v. 66, p. 545 – 549
130. Модылевская К. Д., Самсонов Г.В. Стойкость боридов переходных металлов против действия кислот и щелочей. // Укр. Хим. Журнал. – 1985 – т. 25. – с.55
131. Марковский Л.Я., Капутовская Г.В. О взаимодействии элементарного бора и неоторых боридов суперйодатом и йодатом калия. // Журнал неорганической химии – 1958. – т.3. – с.228
132. Кугай Л.Н., Назарчук Е.Н. Химическая устойчивость боридов переходных металлов // Порошковая металлургия. – 1971. – №3. – с. 51-56
133. Киффер Р., Шварцкопф П.. Твердые сплавы. М., «Металлургия», 1957 – 118 с.
134. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана – М: Металлургия, 1987 – 217с
135. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды – М: Металлургия, 1979 – 253с
136. Блюменталь У. Б. Химия циркония – М.: Изд-во иностранной литературы, под ред. Комиссаровой Л. Н. и Спицына В.И. , 1963 – 342 с
137. Мержанов А.Г, Боровинская И.П., Шкиро В.М.. «Авт. свид.», №255221. «Бюл.изобр.», 1971, №10. Франция, патент, №7014363. США, патент, №3726643, 1973.
138. Мержанов А.Г, Боровинская И.П. «Докл. АН СССР», 1972, Т. 204, стр. 336.
139. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Новиков Н.П., Филоненко А.К. «Физ. горения и взрыва», 1974, 10, №1.

140. Immobilization and aqueous durability of Nd_2O_3 and CeO_2 incorporation into rutile TiO_2 / Wen G. [et al.] // *Ceramics international*. – 2015. – V.41. – p. 6869-6875

141. Bibler N.E. Effects of alpha, gamma, and alpha-recoil radiation on borosilicate glass containing Savannah River Plant defense high-level nuclear waste. // *Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Materials Research Society Symposia Proceedings* – New York; North-Holland, 1982 – V6 – p.681-687

142. Ball C.J., Woolfrey J.L. The effect of neutron irradiation on the structure of barium hollandite. // *Journal of Nuclear Materials* – 1983. – V.118 – p.159-164.

143. Clinard F.W. Review of self-irradiation effects in Pu-substituted zirconolite. // *Ceramics Bulletin* – 1986. – V.65. – p.1181-1187.

144. Dosch R. G., Northrup C. J., Headley T. J. Crystalline titanate ceramic nuclear waste forms: leaching and radiation damage // *Journal of the American Ceramic Society* – 1985. – V.68. – p.330-337.

145. Weber W.J., Wald J.W., Matzke HJ. Self-radiation damage in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Journal of Materials Science Letters*. – 1985. – V.3. – p.173-180.

146. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W., Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High-Level Radioactive Waste. // *Progress in Nuclear Energy. An International Review Journal* – 1995. – V.29. – P.63-127.

147. ГОСТ Р 50926-96 Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. – М.: Госстандарт России, 1996. – 8 с.