

На правах рукописи

ШИЧАЛИН ОЛЕГ ОЛЕГОВИЧ

**ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ
В ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный

Кандидат химических наук

руководитель:

Папынов Евгений Константинович

заведующий лабораторией композиционных и керамических функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Официальные

оппоненты:

Милютин Виталий Витальевич

доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Орлова Альбина Ивановна

доктор химических наук, профессор кафедры химии твердого тела химического факультета, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Ведущая

организация:

Озерский технологический институт - филиал Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ОТИ НИЯУ МИФИ)

Защита диссертации состоится _____ на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ ДВО РАН <http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2020 года.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» _____ 2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень разработанности выбранной темы. Использование радиационных технологий, реализуемых на основе радионуклида (РН) ^{137}Cs , обеспечивается за счет системы многобарьерной радиационной защиты, где важным элементом выступают твердотельные матрицы. Это структурно целостные материалы, которые вмещают РН и ограничивают их вынос в окружающую среду. Требования к качеству матриц чрезвычайно высоки и основаны на их термической, механической, химической, радиационной устойчивости, теплопроводности и емкости вмещения РН. Получение таких матриц является сложной химической задачей, в рамках которой учитывают как индивидуальные свойства иммобилизуемого РН, так и природу матричного материала. В частности, принимают во внимание радиационно-физические свойства ^{137}Cs , которому соответствуют высокие энергии радиоактивного распада, способные необратимо изменять физико-химические свойства материалов. Кроме этого, важным к учету является химическая активность соединений ^{137}Cs и его способность к миграции в газовых и жидких средах.

В этой связи, с точки зрения долговременной экологической безопасности, промышленно производимые стеклообразные матрицы не являются лучшими формами для иммобилизации радиоактивного цезия. Это обусловлено возможной метастабильностью и кристаллизацией стекол с потерей устойчивости при длительном радиационном облучении. При этом технологии изготовления стекол тоже имеют ряд серьезных недостатков, обусловленных высокими температурными режимами, длительностью и многостадийностью процессов, сложностью точного дозирования радиоактивного расплава по объему и удельной активности.

Прямую альтернативу стеклам представляют кристаллические (керамические) матрицы моно- или полифазного состава, в объеме которых РН присутствуют в виде изоморфной смеси или включений собственных соединений. Перспектива создания такого типа матриц определяется их

термодинамической стабильностью и физико-химическим подобием природным минералам, обладающих высокой гидролитической устойчивостью, с возможностью включения ^{137}Cs в пределах 25-50 масс. % для монофазных керамик и около 70 масс. % для композитов.

Решение указанных проблем может быть найдено за счет применения современных технологий синтеза, позволяющих получать изделия высокого качества при эффективных технологических режимах. Одной из таких технологий является искровое плазменное спекание (ИПС), известное в иностранной литературе как Spark Plasma Sintering (SPS). Однако научные сведения о применении ИПС для получения керамики на основе доступного и используемого в промышленности сырья в виде природных и синтетических цеолитов, содержащих цезий, полностью отсутствуют.

Исходя из этого очевидно, что новые знания о физико-химических закономерностях консолидации порошков указанных цеолитов по технологии ИПС, которые будут включать сведения о механизмах уплотнения и спекания частиц, особенностях формирования фазового состава и структуры, а также изменениях физико-механических характеристик получаемых керамик представляют фундаментальную научную основу в области химии новых функциональных материалов. Полученные сведения могут иметь значение для создания технологии производства высококачественных матриц с ^{137}Cs в виде активных зон источника ионизирующего излучения (ИИИ) или единиц хранения твердых радиоактивных отходов (РАО) для повышения экологической безопасности радиационных технологий.

Цель работы - исследование закономерностей процессов консолидации дисперсных цеолитов по технологии ИПС для создания твердотельных матриц, обеспечивающих надежную иммобилизацию радионуклидов цезия.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать процесс консолидации и установить влияние режимов ИПС (температуры и давления) на уплотнение (усадку) порошков природных и синтетических (искусственных и направленно синтезированных) цеолитов,

содержащих цезий, в плотные матрицы.

2. Изучить изменения фазового состава и структуры порошков цеолитов, содержащих цезий, при их консолидации в плотные матрицы в условиях ИПС.

3. Определить физико-химические и механические характеристики, а также гидролитическую устойчивость матриц с цезием, и установить их зависимость от фазового состава и режимов ИПС.

4. Изучить физико-химические основы современного ИПС способа изготовления твердотельных матриц, содержащих цезий, в виде активных зон в конструкции ИИИ-закрытого типа.

Научная новизна работы.

1. Впервые исследована динамика консолидации и установлено влияние температуры и давления прессования ИПС на уплотнение (усадку) порошков цеолитов смешанных природных фаз (клиноптилолит, морденит, гейландит), искусственных (коммерческие марки NaA, NaY, NaX) и направленно синтезированного по типу NaA, содержащих 13.5-24.3 масс.% цезия, в плотные матрицы.

2. Изучены и детально охарактеризованы фазовые и структурные изменения порошков различных цеолитов, содержащих цезий, возникающие в условиях ИПС и приводящие к формированию матриц, стеклокристаллического и кристаллического состава, пористой и монолитной структуры.

3. Определены ранее неизвестные данные о физико-химических, механических характеристиках и гидролитической устойчивости матриц, содержащих до 24.3 масс.% цезия, и установлена их взаимосвязь с фазовым составом и режимами ИПС при которых достигаются высокие эксплуатационные свойства изделий в соответствии с ГОСТ Р 50926-96.

4. Впервые изучены и описаны физико-химические основы современного ИПС способа консолидации природного цеолита, содержащего цезий, в объеме контейнера из радиационно устойчивой стали, что обеспечивает изготовление твердотельных матриц в виде активных зон в конструкции ИИИ-

закрытого типа на основе доступного сырья при относительно невысокой температуре и коротком времени цикла спекания.

Практическая значимость работы определяется установленными в работе физико-химическими основами эффективной консолидации дешевого и доступного алюмосиликатного сырья в твердотельные матрицы по технологии ИПС, которые обеспечивают надежную иммобилизацию радионуклидов цезия и чрезвычайно востребованы атомной промышленностью при производстве высококачественных матриц-иммобилизаторов, применяемых для радиационных технологий и технологий безопасного обращения с РАО. В частности, разработан современный ИПС способ изготовления твердотельных матриц в виде активных зон с цезием в конструкции ИИИ-закрытого типа, обладающих высокой эксплуатационной безопасностью по сравнению с имеющимися аналогами на основе остеклованных матриц и порошка $^{137}\text{CsCl}$, реализуемый при относительно невысокой температуре и коротком времени цикла спекания в одну стадию. Изобретение защищено патентом РФ.

Методология и методы диссертационного исследования.

Диссертационное исследование включало использование широкого комплекса традиционных и современных методов исследования материалов: рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция азота, растровая электронная микроскопия, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, гидростатическое взвешивание, измерение динамической прочности. Синтез керамических образцов и изделий на их основе реализован методом искрового плазменного спекания.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования динамики консолидации, включающие дилатометрические данные о влиянии температуры и давления прессования ИПС на уплотнение (усадку) порошков природных и синтетических (искусственных и направленно синтезированных) цеолитов, содержащих цезий, при формировании плотных матриц.

2. Установленная взаимосвязь фазового состава и структуры матриц, содержащих цезий, от типа консолидируемого цеолита и режимов ИПС.

3. Экспериментальные данные о физико-химических и механических характеристиках, а также гидrolитической устойчивости матриц с иммобилизованным цезием, их зависимость от фазового состава и режимов ИПС.

4. Физико-химические основы современного ИПС способа изготовления твердотельных матриц, содержащих цезий, в виде активных зон в конструкции ИИИ-закрытого типа.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора включает проведение литературного обзора по теме исследования, формулирование цели и задач совместно с научным руководителем, а также планирование эксперимента. Автором реализован синтез исследуемых материалов, оптимизированы методики их консолидации методом искрового плазменного спекания, проведены измерения их относительной плотности, определена гидrolитическая устойчивость полученных керамик, отработан способ и выбраны технологические режимы получения активных зон в конструкции ИИИ, оценены эксплуатационные характеристики изделия. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, а также подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 12 российских и международных научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: XIX Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки-2019» (Озерск, 2019), XXII Всероссийская конференция молодых

ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019), XI Научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН (Владивосток, 2019), IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, 2018), XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва для студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2018» (Москва, 2018), XVIII Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки - 2018» 70 лет ФГУП «ПО «МАЯК» (Озерск, 2018), VII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» Молодежная школа по радиоэкологии (Владивосток, 2017), X научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2017), Международная конференция «Стекло: Наука и практика – GLASSP2017» (Санкт-Петербург, 2017), XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, 2017), Научно-практическая конференция «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности» (Севастополь, 2016).

Публикации. Автор имеет всего 75 публикаций, из них 36 статей, 32 тезисов докладов и 7 патентов РФ. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 1 патент РФ на изобретение и 12 тезисов докладов научных конференций.

Соответствие темы диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия в пунктах: 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Структура и объем диссертации. Содержание диссертационной работы изложено на 145 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включает 42 рисунка, 18 таблиц, 201 ссылку на отечественные и зарубежные научные работы.

Благодарности. Автор выражает свою благодарность научному руководителю к.х.н. Папынову Е.К. за помощь в подготовке диссертационной работы. Также автор признателен сотрудникам лаборатории сорбционных процессов, лаборатории молекулярного и элементного анализа, лаборатории рентгеноструктурного анализа, лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН за помощь в анализе экспериментальных данных, а также персонально члену-корреспонденту РАН, д.х.н. Тананаеву И.Г. и академику Сергиенко В.И. за помощь в обсуждении и обобщении научных результатов. Отдельную глубокую благодарность автор адресует в память члену-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору Авраменко В.А. за чуткое внимание, искреннее отношение, ценные советы и огромную помощь, оказываемую на протяжении всего времени реализации данного научного исследования.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, а также проанализирована степень проработанности исследования.

В **Главе 1** «Иммобилизация радионуклида цезия-137 в твердые матрицы» рассмотрены свойства радионуклида ^{137}Cs и выявлены возможности использования его в современных радиационных технологиях в качестве основы в конструкциях ИИИ, РИТЕГов, радиофармпрепаратов и других различных устройств. Приведены основные типы твердотельных матриц, условия оптимальной иммобилизации (сопоставление характеристик и свойств самой матрицы, материала, из которого она изготавливается и иммобилизованным в нее радионуклидом). Проанализированы традиционные технологии синтеза матриц для иммобилизации радионуклидов, определены их основные недостатки. Рассмотрены возможности применения современной технологии ИПС для получения матриц с ^{137}Cs с высокими эксплуатационными характеристиками.

В **Главе 2** «Экспериментальная часть» приведено описание материалов,

методик адсорбционного насыщения порошков цеолитов ионами цезия и получения керамических матриц по технологии ИПС, а также режимы ИПС консолидации цеолитов различного происхождения. Гидролитическую устойчивость керамических матриц оценивали согласно ГОСТ Р 52126-2003. Определение концентрации десорбируемых ионов цезия из матриц в раствор проводили с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Оценка изменений в локальном окружении ионов цезия в результате консолидации проводилась с использованием твердотельного ^{133}Cs MAS ЯМР. Изображения структуры исследуемых материалов получали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для исследования характеристик полученных материалов использовали атомно-абсорбционный метод (ААС), энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (РФС) анализ, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС).

В **Главе 3** «Исследование процессов ИПС цеолитов и физико-химических свойств матриц, содержащих цезий» приведены особенности динамики уплотнения, изменения фазового состава и структуры, которые происходят в условиях ИПС консолидации порошков цеолитов различного типа (природные, искусственные и направленно синтезированные), содержащих имитатор радиоцезия.

В настоящей работе для исследования был выбран ряд природных цеолитов различных месторождений, состоящих преимущественно из минералов гейландита, морденита, клиноптилолита, со средним соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5.3 и средним размером входных окон 4-9 Å. В качестве искусственных использовали полигидраты алюмосиликатов группы NaA, NaX и NaY. Цеолиты указанных типов различаются между собой структурой и размером окон, эффективный диаметр которых составляет 4-9 Å. Также в работе был синтезирован высокодисперсный цеолит по типу NaA_(синт.) путем гидротермальной обработки алюмокремнегеля. Направленный синтез проводили с целью возможного увеличения количества иммобилизуемого цезия

в получаемые матрицы. Обеспечивалось это за счет увеличения сорбционной емкости синтезируемого цеолита $\text{NaA}_{\text{синт}}$ путем достижения точных соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4$, а также размера и объема пор, доступных для обмена.

Согласно дилатометрическим зависимостям, отражающим динамику уплотнения природных цеолитов на примере цеолита «Чугуевский» (рисунок 1а) и искусственных цеолитов группы NaA, NaX и NaY (рисунок 1б при различных температурах, установлено, что порошок уплотняется в две стадии (этапа).

Стадия А относится к первой (начальной) стадии незначительного уплотнения порошка, которое возникает на 2.5 минуте процесса в диапазоне температур 700-750 °С для природных цеолитов и при температуре не более 600 °С для искусственных в период 1-2.5 минута процесса. Данная стадия обусловлена механической деструкцией, перегруппировкой и упаковкой частиц порошков в условиях приложенного давления прессования. Значительное уплотнение порошка происходит на стадии Б и соответствует 5 минуте процесса разогрева при температуре от 850°С для природных цеолитов и при 800 °С для всех образцов искусственных, что соответствует 4-4.5 минуте от начала процесса ИПС.

Динамика уплотнения высокодисперсного порошка цеолита $\text{NaA}_{\text{синт}}$ (рисунок 1в), консолидируемого по технологии ИПС, кардинально отличается от природных и искусственных цеолитов. В отличие от указанных цеолитов, которые имеют две выраженные стадии уплотнения, уплотнение порошка $\text{NaA}_{\text{синт}}$ протекает в одну стадию на начальном этапе разогрева при низкой температуре до 700 °С, отсутствие уплотнения $\text{NaA}_{\text{синт}}$ может свидетельствовать о некоторой стабильности фазового состава данного цеолита.

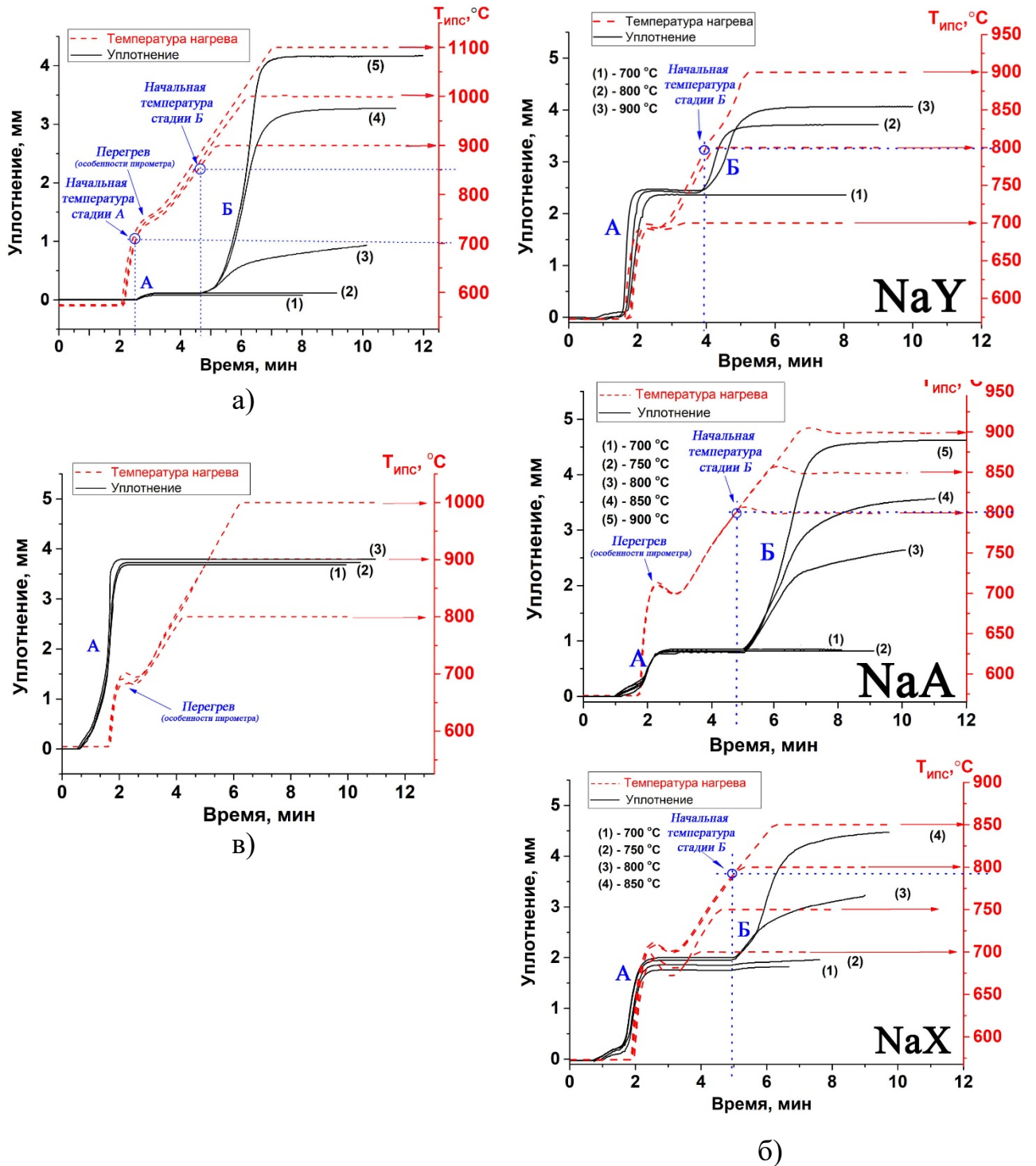


Рисунок 1 – Динамика уплотнения (усадки) порошка природного цеолита «Чугуевский» (а), содержащего цезий (~13.5 масс.%), искусственных цеолитов (б), содержащих цезий (~22.16 масс.%) и синтезированного цеолита NaA_{синт.}, содержащего цезий (~24.3 масс.%) (в) при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования

Кривые скорости уплотнения, представленные на рисунке 2, подтверждают двухстадийный характер процесса усадки рассматриваемых образцов природных и искусственных цеолитов (рисунок 2а, б). Повышение

температуры приводит к интенсивному росту величины уплотнения (усадки по высоте) порошка, материал активно спекается. Стадия Б соответствует уплотнению, вызванному термическим воздействием, в ходе которого происходит сначала локальный разогрев, пластическая деформация и зернограничная диффузия на границах контактов частиц и, далее, возникает объемная пластическая деформация и вязкое течение всей системы. Стадия Б является основной при спекании частиц порошков, что обуславливает наибольшие величины их уплотнения. Предельной температурой консолидации порошков природных и искусственных цеолитов считали температуру, выше которой порошки переходили в расплав. Установлено, что для искусственных цеолитов предельные температуры ИПС ниже в среднем на 100 °С по сравнению с природными. Причина, вероятно, заключается в наличии легкоплавких пластификаторов в составе искусственных цеолитов, которые вводятся в них на стадии формовки и гранулирования. Также выявлено, что предельная температура ИПС цеолита NaX на 50 °С ниже, чем в случае порошков NaA и NaY, и составляет 850 °С.

Для природных и искусственных цеолитов отсутствие максимумов Б на кривых скоростей уплотнения для образцов, полученных при 700 и 800 °С, связано с отсутствием эффектов спекания, которые требуют более высоких температур (от 850 °С и выше) консолидации. Также для образцов, полученных при нагревании до 900 °С, видно, что скорость уплотнения после стадии Б не равна 0, что обусловлено тем, что уплотнение порошка не закончилось при данной температуре, так как спекание прошло не полностью, и после выдержки при данной температуре процесс уплотнения продолжался, но уже с минимальной скоростью.

Для синтезированного цеолита NaA_{синт.} (рисунок 2в) характер кривых скорости уплотнения порошка на стадии А идентичен для всех температур и уплотнение реализуется за первые 2 минуты консолидации. Это свидетельствует о том, что основное и единственное уплотнение порошка происходит в момент механической нагрузки и обусловлено деформацией, перегруппировкой и

упаковкой частиц друг относительно друга. Такой отличительный механизм уплотнения связан с высокой дисперсностью порошка по сравнению с природными и искусственными образцами.

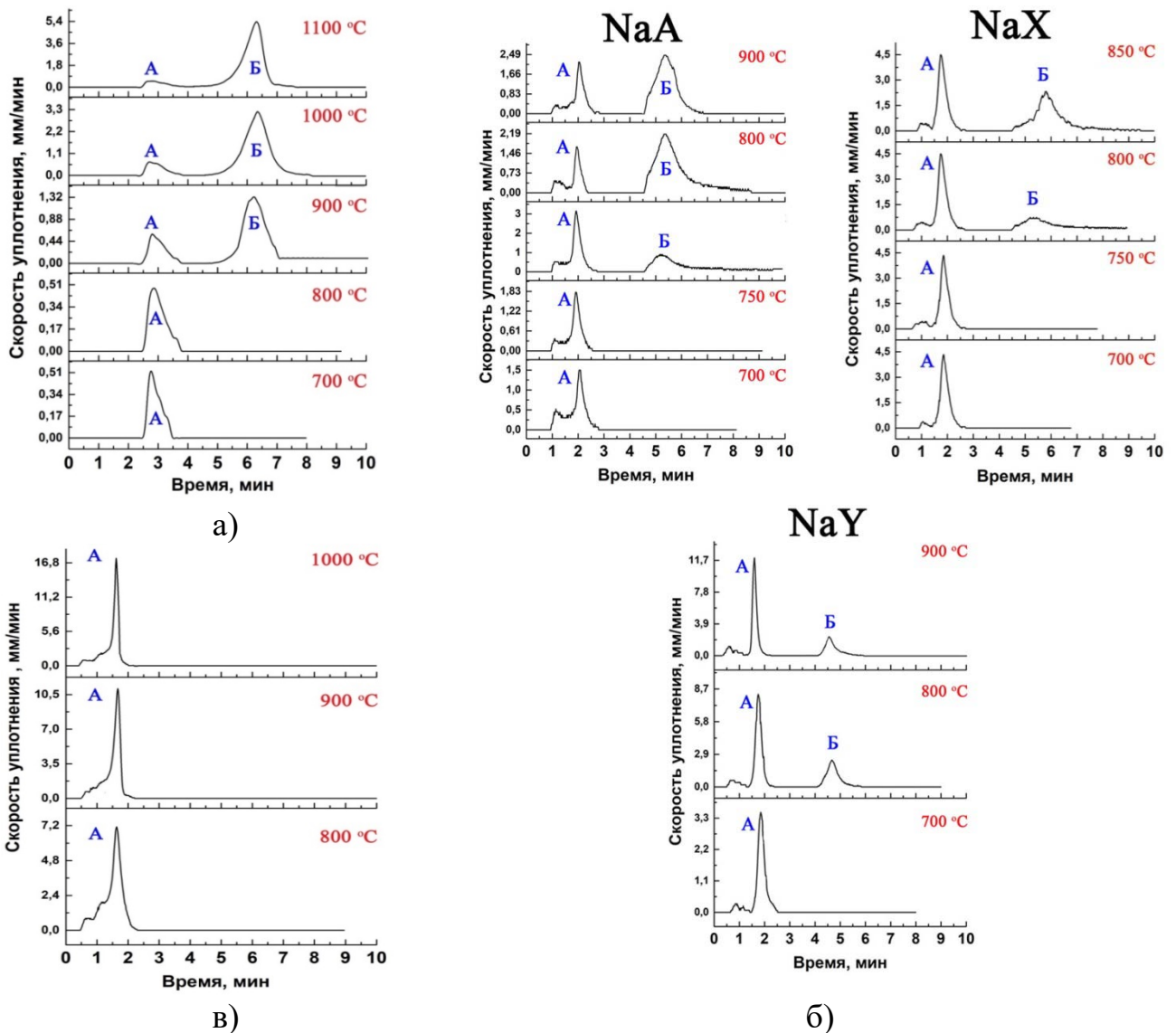


Рисунок 2 – Скорость уплотнения порошка природного цеолита «Чугуевский» (а), содержащего цезий (~13.5 масс.%), искусственных цеолитов, содержащих цезий (~22.16 масс.%) (б), синтезированного цеолита $\text{NaA}_{\text{синт.}}$, содержащего цезий (~24.3 масс.%) (в) при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования

Давление прессования для ИПС консолидации искусственных и синтезированных цеолитов было выбрано 57.3 МПа, что в два раза выше давления, которое было применено при спекании природных цеолитов (24.5 МПа). Данный выбор обоснован прямо пропорциональной зависимостью

эффективности уплотнения и, соответственно, консолидации порошков природных цеолитов от прикладываемого давления прессования. Увеличение механической нагрузки позволяет повысить интенсивность уплотнения спекаемых порошков в два раза, тем самым снизить объем спекаемой шихты с иммобилизованным цезием.

Динамика и величина уплотнения исследуемых цеолитов коррелирует с особенностями их фазовых превращений. В частности, при повышении температуры ИПС разогрева цеолитов происходит аморфизация кристаллических фаз, о чем свидетельствуют соответствующие рентгенограммы (рисунок 3). Для природных цеолитов в области температур 1000 и 1100 °С происходит образование вещества аморфной фазы, что приводит к образованию стеклофазы в составе образцов (рисунок 3а). Фазовый состав низкотемпературных образцов матриц остается неизменным при нагреве до 900 °С. Динамика аморфизации незначительная до 800 °С и далее резко усиливается к 1000 °С. Именно по такому же принципу протекает уплотнение, величина которого резко возрастает при температуре ИПС от 800 °С и выше. Данные температуры аморфизации искусственных цеолитов в условиях ИПС значительно ниже (в среднем на 100 °С) по сравнению с их природными формами (рисунок 3б).

Для направленно синтезированного цеолита $\text{NaA}_{\text{синт}}$ (рисунок 3в) в условиях ИПС исходный порошок гидратированного CsAlSiO_4 претерпевает фазовую трансформацию и переходит в кристаллическую форму поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. Степень кристалличности поллуцита увеличивается с повышением температуры процесса до 900 °С и далее не изменяется до 1000 °С. Образование аморфной стеклоподобной фазы в данных керамических образцах отсутствует, что является их принципиальным отличием от образцов на основе природных и искусственных цеолитов.

Аналогичная корреляция установлена для физико-химических и механических характеристик образцов матриц. В ходе планомерного и взаимосвязанного уплотнения и аморфизации порошка природного цеолита

«Чугуевский» в условиях ИПС происходит повышение плотности и механической прочности матриц (таблица 1).

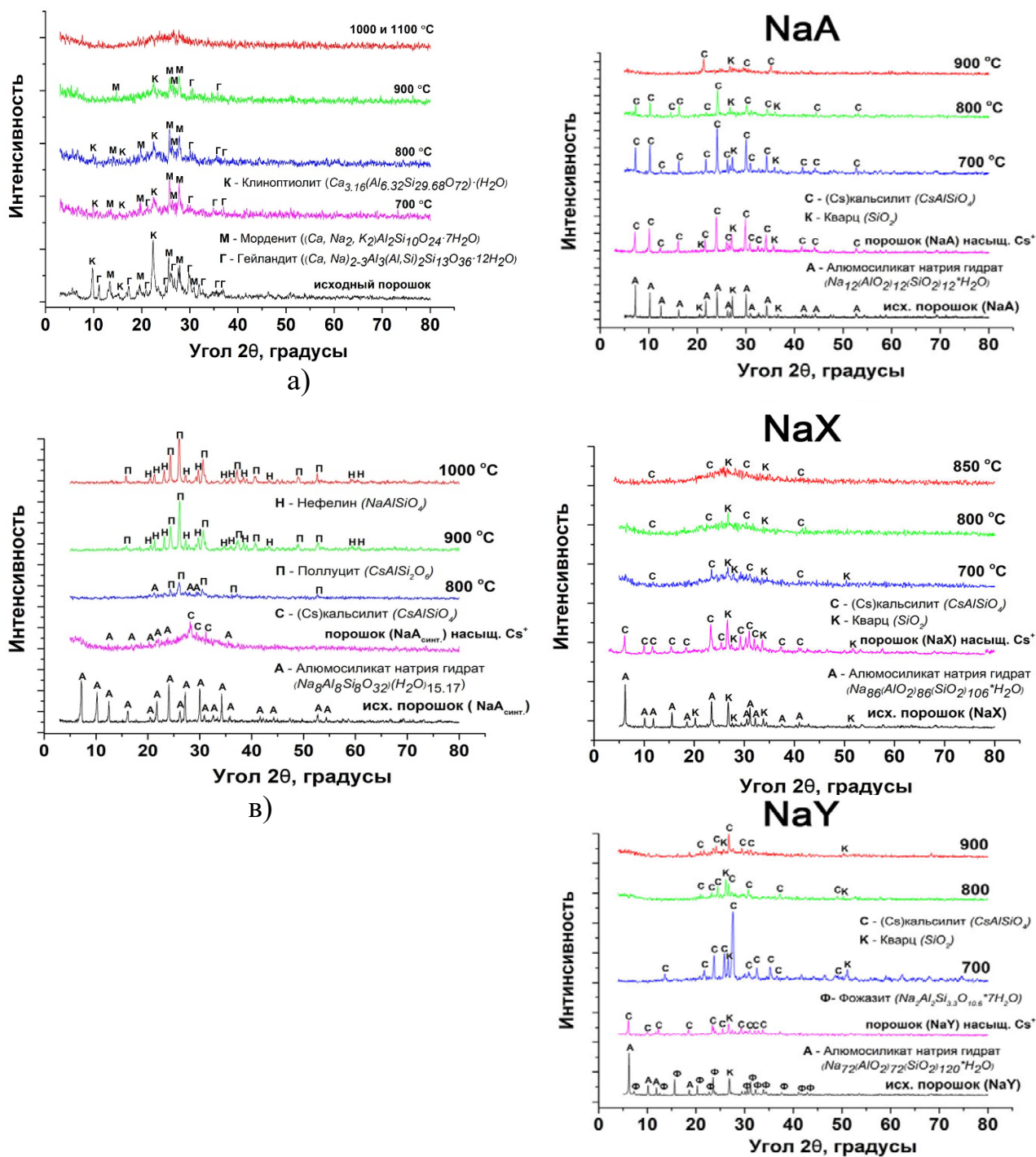


Рисунок 3 – Рентгенограммы исходных порошков и полученных по технологии ИПС при различных температурах на его основе образцов матриц: цеолит «Чугуевский», содержащих цезий (~13.5 масс.%) (а); искусственные цеолиты, с содержанием цезия (~22.16 масс.%) (б); направленно синтезированный цеолит $NaA_{\text{синт}}$, насыщенный цезием (~24.3 масс.%) (в)

Основное изменение величин указанных характеристик происходит свыше 800 °С в момент активного уплотнения и аморфизации цеолита. Наиболее высокие значения плотности и прочности матриц достигаются при температурах 1000 и 1100 °С, когда величина уплотнения материала максимальна, а его структура переходит в аморфную фазу. При этом удельная поверхность образцов снижается до минимума. Причина связана с активизацией и протеканием твердофазных процессов локальной и объемной пластической деформации, зернограничной диффузии и вязкого течения, возникающих при спекании частиц порошка. В таких условиях формируется материал монолитной структуры с величиной относительной плотности до 99.9 % и механической прочностью при сжатии до 490 МПа. При этом наличие в объеме иммобилизованного цезия не влияет на их характеристики.

Таблица 1 - Характеристики образцов матриц на основе природного цеолита «Чугуевский», полученных по технологии ИПС

Типс, °С	ρ _{эксп.} , г/см ³	ρ _{отн.} , %	S _{уд.} , м ² /г	σ _{сж.} , МПа	
				*до	**после
Матрицы без цезия					
700	1.368	56.3	19.2	25	8
800	1.401	57.7	13.4	27	9
900	2.040	83.9	1.2	130	39
1000	2.428	99.9	0.1	489	310
1100	2.429	99.9	0.1	491	360
Матрицы с цезием (13.5 масс.%)					
700	1.377	56.4	17.6	22	6
800	1.420	58.4	12.6	27	8
900	2.035	83.7	1.4	123	43
1000	2.429	99.9	0.1	477	305
1100	2.429	99.9	0.1	490	357

Примечание: *до и **после теста на выщелачивание.

Аналогично природным цеолитам определено, что ИПС консолидация искусственных цеолитов сопровождается аморфизацией их кристаллических фаз, что влияет на физико-механические характеристики формируемых образцов матриц (таблица 2).

Высокотемпературные (800-900 °С) образцы матриц имеют удельную плотность до 2.629 г/см³ и механическую прочность при сжатии до 149 МПа (таблица 2). Это связано с механизмом спекания, активное уплотнение, вызванное механическим и термическим деформационными эффектами, а также трансформацией кристаллических фаз в аморфные, что приводит к образованию монолитных плотных компактов. Наибольшую удельную плотность (2.723 г/см³) и механическую прочность (274 МПа) имеют матрицы на основе цеолита NaY.

Таблица 2 - Характеристики матриц на основе искусственных цеолитов, содержащих цезий, полученных по технологии ИПС

Образец	Типс, °С	ω _{Cs} , масс. %		σ _{сж.} , МПа		ρ _{эксп.} , г/см ³	R _{Cs} , г/см ² ·сутки
		ААС	РФС	*до	**после		
NaA(Cs ⁺)	700	22.16	21.36	21	15	1.912	1.69·10 ⁻⁴ –2.95·10 ⁻⁶
NaA(Cs ⁺)	750			22	17	1.947	5.51·10 ⁻⁵ –2.44·10 ⁻⁶
NaA(Cs ⁺)	800			149	113	2.144	5.50·10 ⁻⁵ –2.42·10 ⁻⁶
NaA(Cs ⁺)	850			404	399	2.549	5.49·10 ⁻⁵ –2.40·10 ⁻⁶
NaA(Cs ⁺)	900			492	491	2.629	5.53·10 ⁻⁵ –2.41·10 ⁻⁶
NaX(Cs ⁺)	700	22.16	20.25	22	21	2.144	5.56·10 ⁻⁴ –7.05·10 ⁻⁶
NaX(Cs ⁺)	750			24	22	2.121	8.06·10 ⁻⁵ –3.58·10 ⁻⁶
NaX(Cs ⁺)	800			76	66	2.409	3.34·10 ⁻⁵ –1.32·10 ⁻⁶
NaX(Cs ⁺)	850			146	138	2.633	3.22·10 ⁻⁵ –1.16·10 ⁻⁶
NaY(Cs ⁺)	700	22.10	21.36	25	19	2.477	3.95·10 ⁻³ –1.03·10 ⁻⁴
NaY(Cs ⁺)	800			170	156	2.629	2.53·10 ⁻⁴ –5.09·10 ⁻⁵
NaY(Cs ⁺)	900			274	270	2.723	7.82·10 ⁻⁵ –1.15·10 ⁻⁶

Примечание: *до и **после теста на выщелачивание.

Образцы керамических матриц на основе направленно синтезированного цеолита NaA_{синт}, содержащие до 24.3 масс.% цезия, полученные в настоящей работе по технологии ИПС, характеризуются высокими значениями механической прочности и удельной плотности (таблица 3).

В работе проведена оценка гидrolитической устойчивости полученных матриц (рисунок 4). Для природных цеолитов было установлено, что матрицы высокотемпературного ИПС синтеза (1000 и 1100 °С), полученные ИПС консолидацией природного цеолита «Чугуевский», содержащие до 13.5 масс.%

цезия, наиболее устойчивы к выщелачиванию по сравнению с образцами, полученными при более низких температурах. Выщелачивание цезия из матриц минимально и достигает 10^{-6} г/см²·сутки (рисунок 4а). Очевидно, что низкая скорость выщелачивания цезия из высокотемпературных образцов природного цеолита связана с образованием стеклофазы в составе матриц и их монолитной (непористой) структурой, что определяет высокую прочность фиксации цезия в их объеме.

Таблица 3 - Характеристики матриц на основе направленно синтезированного цеолита, содержащих цезий, полученные по технологии ИПС

Образец	Типс, °С	ω _{Cs} , масс. %		σ _{сж.} , МПа		ρ _{жсп.} , г/см ³	R _{Cs} , г/см ² ·сутки
		ААС	РФС	*до	**после		
NaA _{синт.} (Cs ⁺)	800	24.3	24.1	234	232	2.619	4.04·10 ⁻⁴ –4.55·10 ⁻⁶
NaA _{синт.} (Cs ⁺)	900			423	421	2.745	5.14·10 ⁻⁵ –2.61·10 ⁻⁷
NaA _{синт.} (Cs ⁺)	1000			732	732	2.756	7.52·10 ⁻⁶ –2.14·10 ⁻⁷

Примечание: *до и **после теста на выщелачивание.

Высокая относительная плотность 99.9 % и механическая прочность до 477 МПа, а также низкая скорость выщелачивания 10^{-6} г/см²·сутки доказывают, что температура ИПС консолидации природного цеолита «Чугуевский» при 1000 °С является оптимальной для получения плотных и гидролитически устойчивых твердотельных матриц для иммобилизации цезия.

Для искусственных цеолитов определено, что наиболее прочное связывание ионов цезия в количестве до 22.16 масс.% достигается в матрицах высокотемпературного (850-900 °С) консолидирования (рисунок 4б). Скорость выщелачивания цезия из объема матриц составляет 10^{-6} г/см²·сутки.

По результатам оценки гидролитической устойчивости керамических матриц на основе направленно синтезированного цеолита, содержащего до 24.3 масс.% цезия (рисунок 4в), показано, что скорость выщелачивания цезия для высокотемпературных (900 и 1000 °С) образцов составляет 10^{-7} г/см²·сутки. Данные величины скорости на порядок ниже по сравнению со всеми изученными в работе образцами матриц. Этот факт является прямым

подтверждением пригодности минералоподобных керамических матриц, в частности, структуры поллуцита, для иммобилизации радионуклидов цезия.

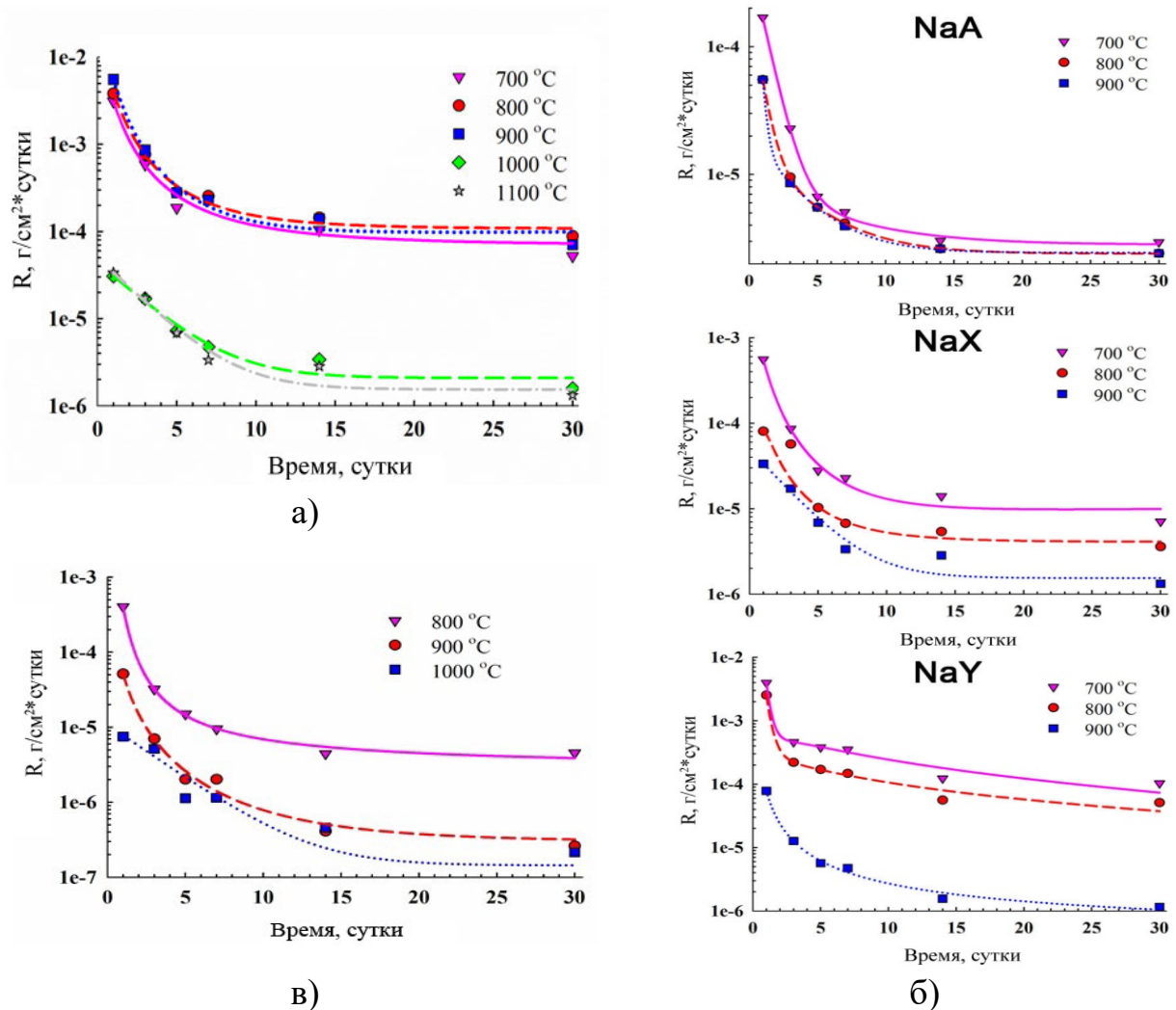


Рисунок 4 – Скорость выщелачивания цезия из образцов матриц, полученных по технологии ИПС на основе природного цеолита «Чугуевский» (а), искусственных цеолитов (б) и образцов керамических матриц на основе синтезированного цеолита NaA_{синт.} (б) при различных температурах

В Главе 4 «Получение и исследование эксплуатационных характеристик керамических матриц в виде активных зон» исследован способ получения плотных керамических и стеклокерамических матриц на основе природного цеолита, содержащих 13.5 масс.% имитатора радиоцезия, в объеме герметичного стального контейнера с применением технологии ИПС (рисунок 5а). Динамику уплотнения (усадки) порошка при ИПС разогреве оценивали по дилатометрическим зависимостям (рисунок 5б). Получены образцы матриц в

виде недиспергируемых активных зон (сердечников) в конструкции изделия, подобно ИИИ-закрытого типа (рисунок 5в).

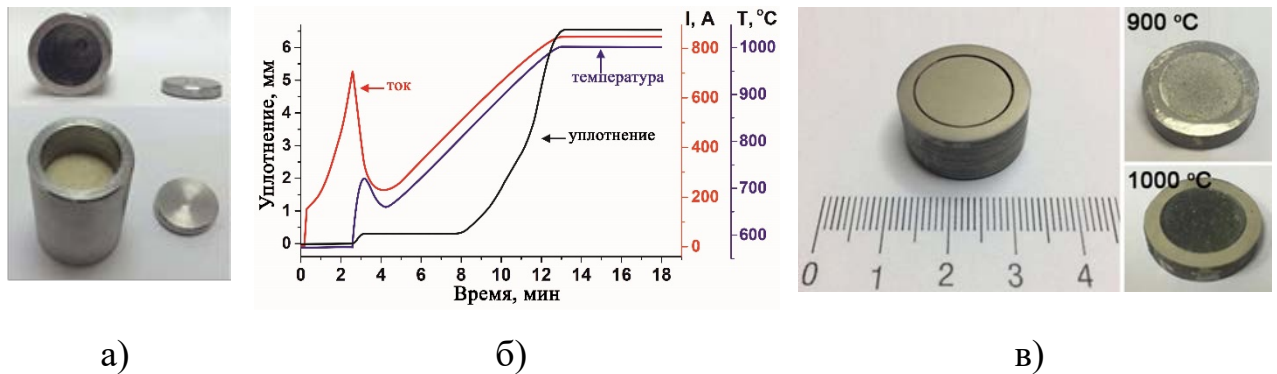


Рисунок 5 – Общий вид заготовки стального контейнера с 13.5 масс.% цезия (а), динамика уплотнения данного порошка цеолита при ИПС консолидации в контейнере при 1000 °С (б), общий вид изготовленных образцов изделий матриц с цезием в конструкции ИИИ-закрытого типа.

На рисунке 5б отмечено, что кривые силы тока и температуры разогрева имеют перегибы (максимумы) на начальной стадии ИПС разогрева, что связано с технической невозможностью контроля температуры оптическим пирометром в пределах 0-650 °С в первые 2 минуты процесса, что вызывает перегрев в пределах 50 °С. Далее сила тока и, соответственно, нагрев выравниваются и нарастают планомерно. Уплотнение порошка цеолита при ИПС разогреве происходит в две стадии, как для данного цеолита было показано ранее.

Качество полученных образцов изделий ИИИ-закрытого типа (рисунок 5в) оценивали по характеристикам матриц, представленным в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристики образцов матриц, содержащих цезий, полученных по технологии ИПС в виде сердечников в стальном контейнере

№ п/п	Типс, °С	ω _{Сs} , масс.%		ρ _{эксп.} , г/см ³	S _{уд.} , м ² /г	σ _{сж.} , МПа		R _{Сs} , г/см ² ·сутки
		ААС	РФС			до*	после**	
1	900	13.5	12.4	2.035	1.4	123	43	5.56·10 ⁻³ –7.05·10 ⁻⁵
2	1000			2.429	0.1	477	305	1.37·10 ⁻⁴ –7.14·10 ⁻⁶

Примечание: *до и **после теста на выщелачивание.

При разогреве образуется непористый материал ($S_{уд.} < 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$), что обусловлено активацией твердофазных процессов при спекании. В таких условиях формируется материал монолитной структуры относительной плотности 99.9 % и прочностью при сжатии 477 МПа.

Анализ изменений в локальном окружении ионов цезия в результате консолидации при различных температурах порошка цеолита производился с использованием твердотельного ^{133}Cs MAS ЯМР (рисунок 6).

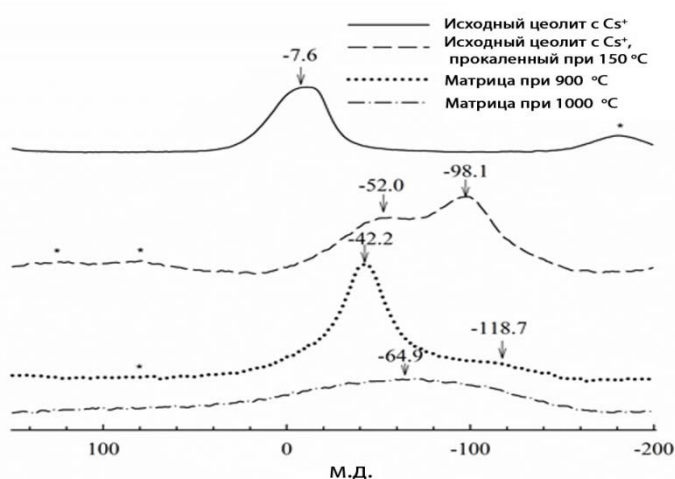


Рисунок 6 – Спектры MAS ЯМР ^{133}Cs порошков цеолита, содержащих ~13.5 масс.% цезия и твердотельных матриц на их основе

Спектр исходного образца состоит из двух пиков (-52.0 и -98.1 м.д.), соответствующих нахождению цезия в решетках фаз морденита и гейландита, составляющих исходный порошок цеолит. Спектральная область соответствует гидратированным ионам цезия. Спекание при 900 °C способствует искажению структуры цеолита с преимущественной аморфизацией фазы гейландита. Данные структурные изменения, наряду с удалением части воды из цеолита в результате температурной обработки, приводят к смещению положений максимумов ЯМР спектра (-42.2 и 118.7) относительно исходного цеолита. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1000 °C приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита за счет ее аморфизации, что подтверждается спектром ЯМР с одним широким пиком (5.5 кГц), напоминающим неупорядоченную стеклоподобную структуру.

Изучена микроструктура образца плотной матрицы на границе контакта со стенкой контейнера. Установлено, что деструкция сердечника и стали в местах их контакта отсутствует. Наблюдается интерфейс в виде расплавленной стали, толщина которого незначительна, менее 700 нм (рисунок 7в).

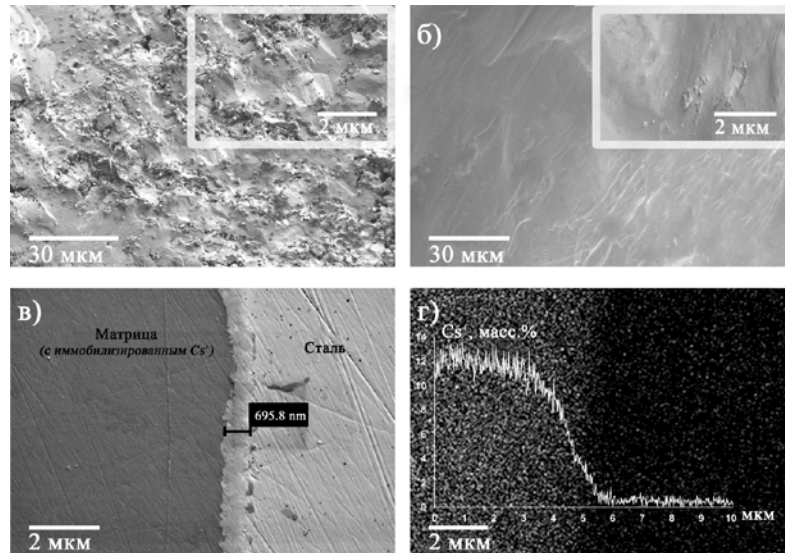


Рисунок 7 – РЭМ изображения образцов матриц, полученных в виде сердечников в объеме стального контейнера по технологии ИПС при 900 °С (а), 1000 °С (б), в том числе, снимок в месте контакта сердечник-сталь для высокотемпературного образца (в), включая ЭДС-анализ (г) распределения цезия в данной конструкции в масс.%

По результатам ЭДС с поверхности продольного среза полученного изделия определено, что диффузия цезия из объема сердечника в сталь полностью отсутствует (рисунок 7г). На поверхности стали наблюдаются лишь микроколичества цезия, которые представляют собой примесь, образованную в ходе подготовки образца к анализу (шлифовка, полировка).

Матрицы обеспечивают прочную фиксацию равномерно распределенного в объеме цезия и имеют низкие скорости его выщелачивания 10^{-6} г/см²·сутки (рисунок 8).

Результат исследования указывает на перспективность разработки нового промышленного и эффективного способа изготовления ИИИ-закрытого типа с применением технологии ИПС. Подобные изделия могут выступить альтернативной заменой промышленно производимых ИИИ различных торговых марок на основе менее безопасного ¹³⁷CsCl.

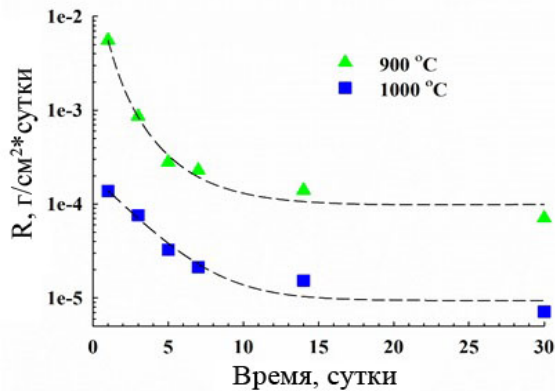


Рисунок 8 – Скорость выщелачивания (13.5 масс.%) цезия из образцов матриц, полученных в виде сердечников в объеме стального контейнера по технологии ИПС при различных температурах

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована динамика консолидации порошков природных и синтетических (искусственных и направленно синтезированного) цеолитов, содержащих 13.5-24.3 масс.% цезия. Установлено, что механизм их уплотнения (усадки) зависит от температуры и давления прессования ИПС и протекает в несколько этапов, вызванных механическим и термическим воздействием, последний вносит основной вклад в процесс консолидации. Показано, что уплотнение цеолитов с образованием твердотельных матриц с относительной плотностью 99.9 % достигается при температуре ИПС не более 1000 °C, давлении прессования до 57.3 МПа и общем времени разогрева и выдержки в пределах 10-12 минут.

2. Установлено, что при ИПС консолидации фазовый состав порошков цеолитов, содержащих цезий, изменяется путем аморфизации кристаллических алюмосиликатных фаз природных и искусственных цеолитов с образованием стеклокерамики при температуре свыше 800 и 850 °C, соответственно, а для направленно синтезированного цеолита отмечена трансформация алюмосиликатной фазы в кристаллический поллучит $CsAlSi_2O_6$ при 800 °C и выше. Определено, что структура матриц изменяется при повышении температуры ИПС от пористой до монолитной.

3. Экспериментально определено, что разработанные матрицы

характеризуются высокими показателями прочности при сжатии ($\sigma_{сж.}$ в пределах 490-732 МПа) и гидrolитической устойчивости (R_{Cs} в пределах 10^{-6} – 10^{-7} г/см²·сутки), что соответствует ГОСТ Р 50926-96. Установлено, что эффективность иммобилизации цезия в объеме матриц зависит от их фазового состава, который определяется типом исходного цеолита и температурой ИПС. Показано, что наиболее прочное связывание цезия достигнуто в стеклокерамике на основе природных и искусственных цеолитов, а также в керамическом поллците $CsAlSi_2O_6$, изготовленном из направленно синтезированного цеолита.

4. Впервые установлены физико-химические основы современного ИПС способа консолидации природного цеолита, содержащего цезий, в объеме контейнера из радиационно устойчивой стали с образованием стеклокерамических матриц. Показано, что способ обеспечивает изготовление твердотельных матриц в виде активных зон с цезием в конструкции ИИИ-закрытого типа с использованием доступного сырья при относительно невысокой температуре (не более 1000 °С) и коротком времени цикла спекания (10-12 минут), обладающих высокими эксплуатационными свойствами согласно ГОСТ Р 50926-96.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК, журналы

Scopus, WoS, патенты:

1. **Shichalin, O.O.** Spark plasma sintering of aluminosilicate ceramic matrices for immobilization of cesium radionuclides / Shichalin O.O., E.K. Papynov, A.A. Belov, V.Yu Mayorov, E.B. Modin, E.A. Gridasova, I.Yu. Buravlev, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, № 2. P. 135-141.

2. **Шичалин, О.О.** Радиационно безопасные керамоматричные композиции как активные зоны источников ионизирующего излучения на основе ¹³⁷Cs / О.О. Шичалин, Е.К. Папынов, А.А. Белов, В.О. Главинская, А.Д. Номеровский, Т.А. Кайдалова, Ю.А. Азарова, Е.А. Гридасова, К.Ю. Тальских,

А.В. Голуб, О.В. Федорова, И.Г. Тананаев // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 1. С. 36-42.

3. Papynov, E.K. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core / E.K. Papynov, **O.O. Shichalin**, V.Yu. Mayorov, V.G. Kuryavyi, T.A. Kaidalova, L.V. Teplukhina, A.S. Portnyagin, A.A. Belov, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko, V.I. Sergienko // Journal of Hazardous Materials. 2019. Vol. 369. P. 25-30.

4. Papynov, E.K. Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics / E.K. Papynov, **O.O. Shichalin**, V.Yu. Mayorov, E.B. Modin, A.S. Portnyagin, I.A. Tkachenko, A.A. Belov, E.A. Gridasova, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko // Nanotechnologies in Russia. 2017. Vol. 12, № 1–2. P. 49–61.

5. Патент РФ 2669973. Способ иммобилизации радионуклидов Cs⁺ в алюмосиликатной керамике / Папынов Е.К., **Шичалин О.О.**, Тананаев И.Г., Авраменко В.А., Сергиенко В.И. № 2017143093; заявл. 08.12.2017, опубл. 17.10.2018, Бюл. № 29.

Материалы конференций

1. **Шичалин, О.О.** Синтез и исследование алюмосиликатных матриц, перспективных для иммобилизации радионуклида цезия / О.О. Шичалин, Е.К. Папынов, И.Г. Тананаев // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). - Нижний Новгород, 2019. - С. 226

2. **Шичалин, О.О.** Искровой плазменный синтез керамических и стеклокерамических матриц для активных зон источников ионизирующего излучения / О.О. Шичалин, А.А. Белов, А.В. Голуб, В.О. Главлинская, А.Д. Номеровский, Е.К. Папынов // Радиохимия 2018. - Санкт-Петербург, 2018. - С. 343.

3. **Шичалин, О.О.** Керамические матрицы для источников ионизирующих излучений на основе цезия-137 / О.О. Шичалин, Е.К. Папынов, И.Г. Тананаев // XVIII всероссийская научно-практическая конференция «‘Дни НАУКИ – 2018 ОТИ НИЯУ МИФИ’». – Озерск, 2018. - С 55-59.

Шичалин Олег Олегович

**ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ
В ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ**

Автореферат

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Подписано в печать
Формат 60x90/16. Усл. п. л. 1,56. Уч.-изд. л. 1,03
Тираж 100 экз. Заказ ...