

СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ ГИДРОКСИДНОГО ПРЕКУРСОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ



Виноградов В.Ю. / vinogradov-vu@yandex.ru
ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН

Актуальность

Цирконат гадолия $Gd_2Zr_2O_7$ является перспективным для использования в термобарьерных покрытиях, для создания матриц для утилизации высокорadioактивных отходов, в качестве теплоизоляторов, ионных проводников и нейтронных поглотителей [1-3].

Изучен процесс синтеза прекурсора цирконата гадолия $Gd_2Zr_2O_7$ методом обратного осаждения с последующим прокаливанием. Основными достоинствами метода соосаждения является простота, воспроизводимость результатов, отсутствие необходимости в использовании органических реагентов. Стоит отметить, что данный метод чувствителен к изменению внешних условий (скорость перемешивания, значение pH), вследствие чего при дальнейшем прокаливании не всегда получаются однофазные продукты. По сравнению с керамикой, обладающей микрокристаллической структурой, наноразмерная керамика на основе цирконатов РЗЭ обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью [4].

Цель работы – изучение влияния предварительной механоактивации (МА) на синтез цирконата гадолия из гидроксидного прекурсора и получение $Gd_2Zr_2O_7$ в нанокристаллическом состоянии.

Экспериментальная часть

МА проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 20 g в барабане, футерованном диоксидом циркония, с использованием 150 г 5 мм шаров из ZrO_2 . Соотношение шары : загрузка составило 20:1. Прокалывание проводилось на воздухе при различных температурах в диапазоне от 600 до 1200°C в течение 3 часов. Механоактивированный прекурсор далее будет называться МП, прекурсор без МА – исходный прекурсор (ИП).

Процессы, протекающие при нагревании механоактивированной и исходной смеси оксидов, исследованы с помощью методов рентгенофазового, термического анализ и ИК спектроскопии.

Заключение

- Следует отметить, что удельная поверхность порошков $Gd_2Zr_2O_7$, полученных на основе МП, в 4-9 раз превышает таковую для аналогичных образцов цирконата гадолия, синтезированного из ИП. Это объясняется более высокой степенью гомогенности МП и, как следствие, более равномерной кристаллизацией $Gd_2Zr_2O_7$ при термической обработке. Повышенная удельная поверхность порошков цирконатов РЗЭ, в частности, способствует получению более устойчивых и долговечных термобарьерных покрытий на их основе [5].
- Размеры нанокристаллитов находятся в диапазоне 10-48 нм и 17-56 нм для ИП и МП, соответственно.

Библиографический список

- Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А. и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №10. С. 1617-1623.
- Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А. и др. // Композиты и наноструктуры. 2009. №1. С. 50-58.
- Brykala U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. // Ceramic International. 2015. V. 1. P. 2015-2021.
- Zhang J.M., Lian J., Fuentes A.F., Zhang F.X. and etc. // Applied Physics Letters. 2009. V. 94. P. 243110.
- Zhou H., Yi D., Yu Z., Xiao L. // Journal of Alloys Compound. 2007. V. 438. P. 217-221.

Результаты и обсуждение

В соответствии с данными РФА (рис.1) ИП и МП являются практически аморфными при 600°C. При температурах прокалывания в области 700°C-1200°C МП, очевидно, демонстрирует более высокую степень кристалличности по сравнению с ИП, что указывает на то, что МА прекурсора ускоряет кристаллизацию $Gd_2Zr_2O_7$. Предполагается, что ускоренная кристаллизация $Gd_2Zr_2O_7$ из МП начинается в области 700°C-750°C одновременно с разложением карбонатных групп.

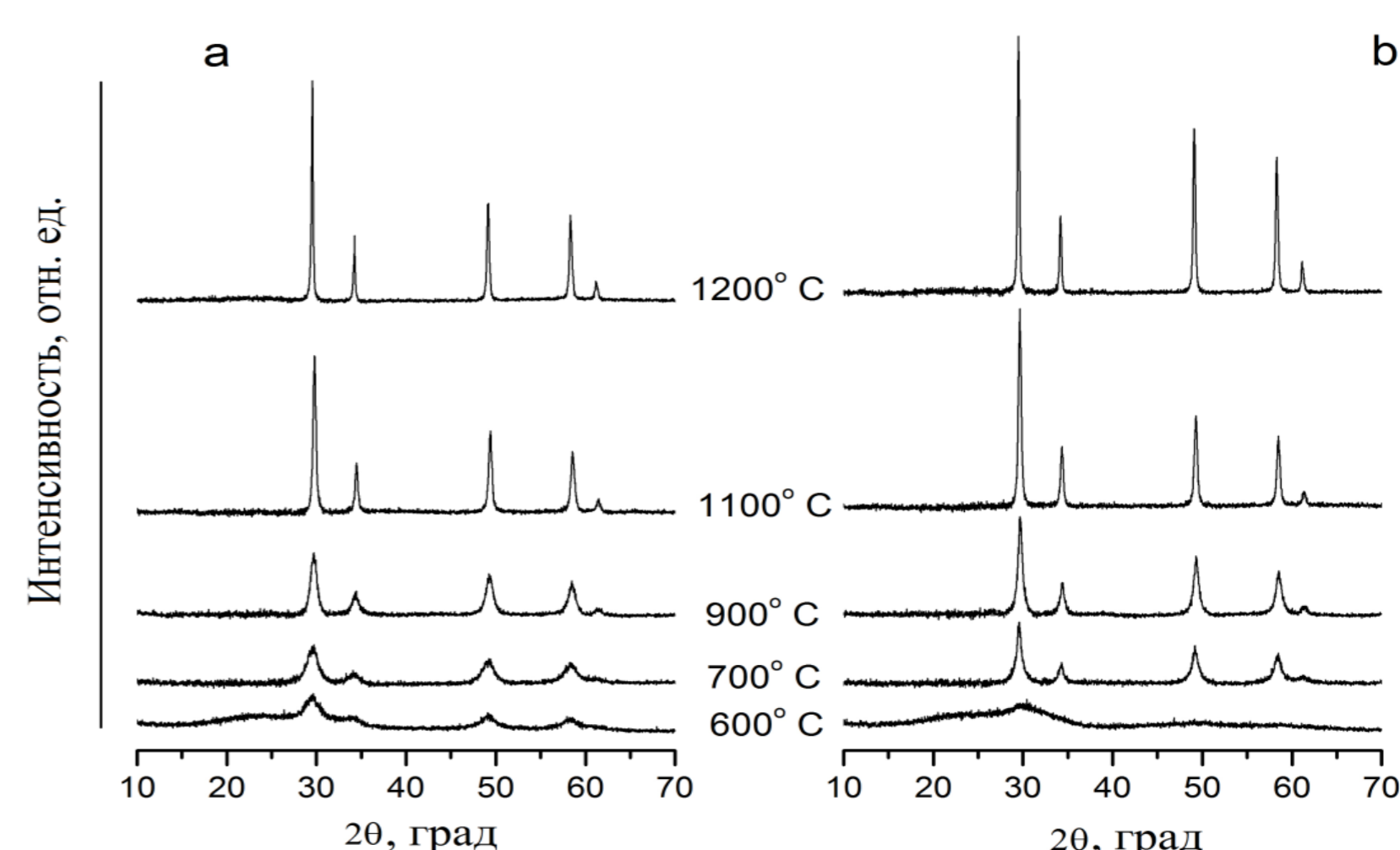


Рисунок 1 – Рентгенограмма прекурсора без механической активации (а) и механически активированного прекурсора (б) после термической обработки при различных температурах.

На основании данных рентгеновской дифракции были определены размеры кристаллитов D_{XRD} $Gd_2Zr_2O_7$, полученных прокалыванием ИП и МП по методу Шеррера (рис. 2). D_{XRD} увеличивается при росте температуры прокалывания в области 900-1200°C с 10 нм до 48 нм и с 17 нм до 56 нм, для ИП и МП соответственно, что свидетельствует о нанокристаллическом характере полученных образцов цирконата гадолия.

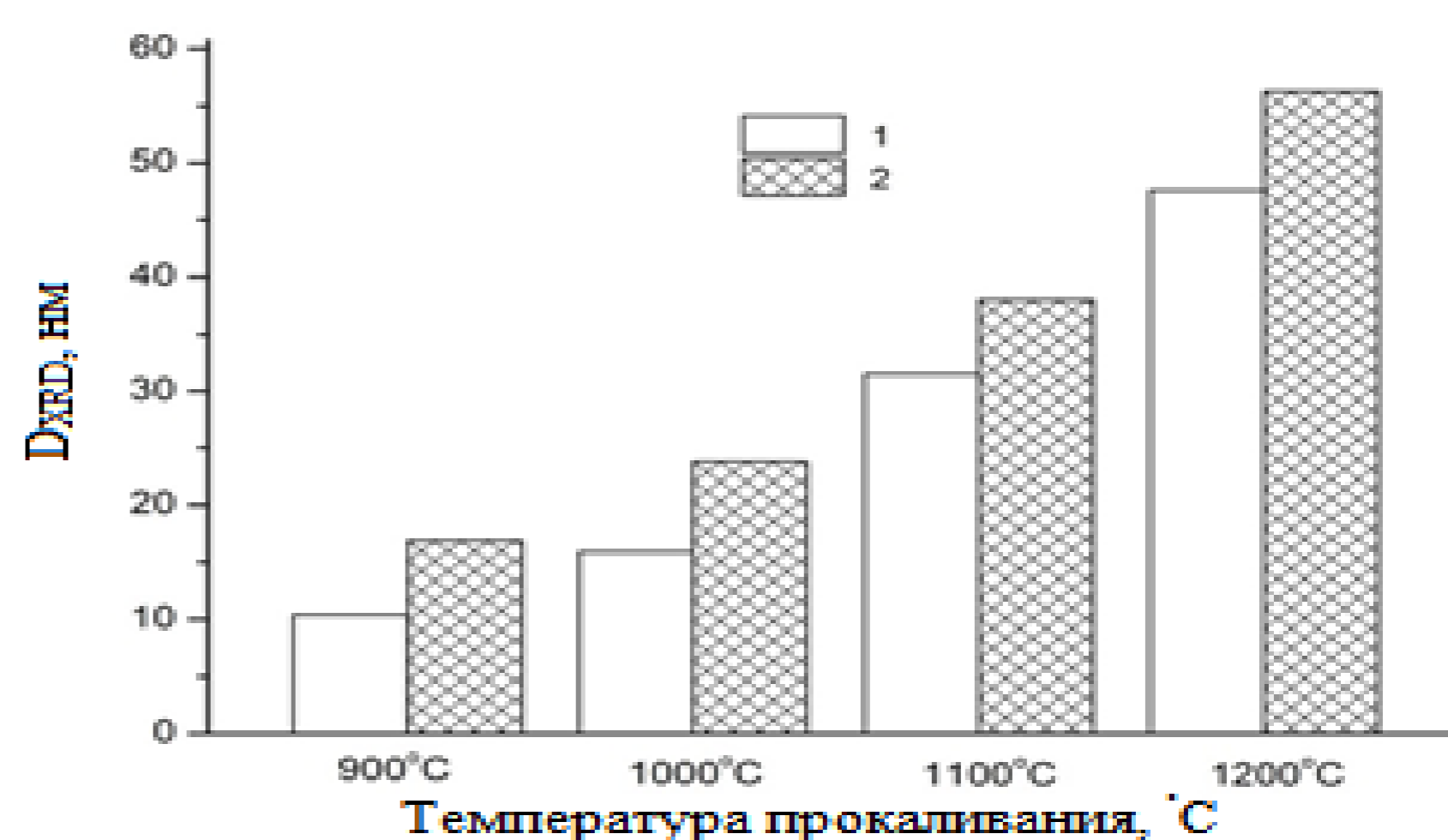


Рисунок 2 – Эффективный размер кристаллитов D_{XRD} $Gd_2Zr_2O_7$ после прокалывания прекурсора без механической активации (1) и механически активированного прекурсора (2) при различных температурах.

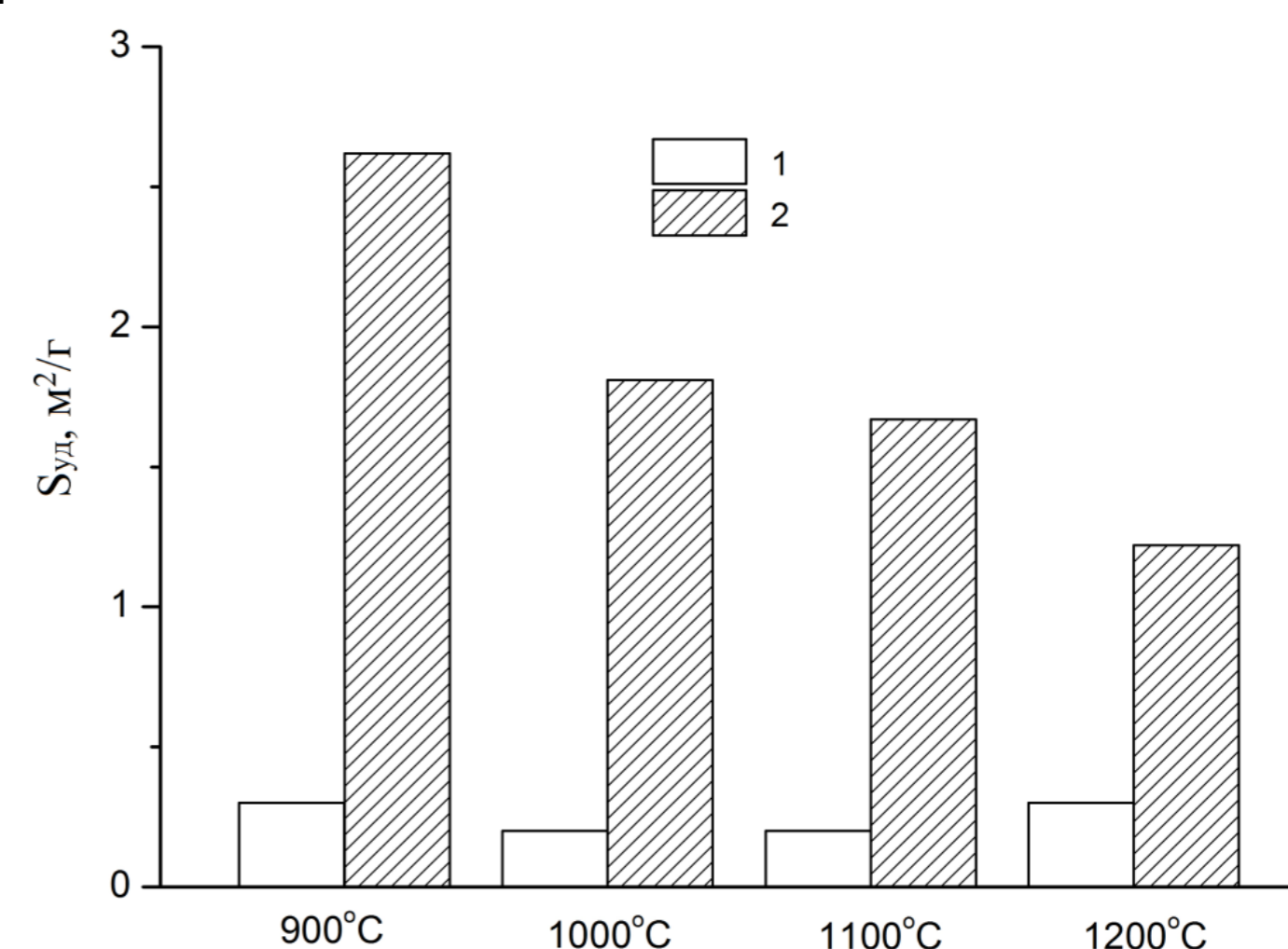


Рисунок 3 – Удельные поверхности по БЭТ $Gd_2Zr_2O_7$ после прокалывания ИП(1) и МП(2) при различных температурах.