

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05:546.02:544.016.2:54.052

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ  $\text{SrWO}_4$  СО СТРУКТУРОЙ  
ШЕЕЛИТА И РАДИОИЗОТОПНОГО ИЗДЕЛИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ

© 2021 г. Е. К. Папынов<sup>a, b, \*</sup>, О. О. Шичалин<sup>a, b</sup>, А. А. Белов<sup>a, b</sup>, И. Ю. Буравлев<sup>a, b</sup>,  
А. С. Портнягин<sup>a, b</sup>, С. А. Азон<sup>a</sup>, Д. Х. Шлык<sup>b</sup>, А. А. Буравлева<sup>a</sup>, Ю. А. Паротькина<sup>b</sup>,  
В. А. Непомнющая<sup>a</sup>, З. Э. Корнакова<sup>a</sup>, А. В. Гридасов<sup>a</sup>, И. Г. Тананаев<sup>a</sup>, В. И. Сергиенко<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

<sup>b</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: papunov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Представлен эффективный способ гидротермального синтеза нанокристаллического порошка  $\text{SrWO}_4$  со структурой шеелита и керамики на его основе, сформированной искровым плазменным спеканием (ИПС). Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии исследован состав, морфология и структура образцов в зависимости от температурных условий синтеза. Эффективность сверхбыстрого (минуты) спекания нанокристаллического порошка  $\text{SrWO}_4$  описана динамикой его консолидации от времени и температуры ИПС. Определена температура формирования керамики монофазного  $\text{SrWO}_4$  с относительной плотностью и низкой скоростью выщелачивания стронция ( $<10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут)), востребованной в качестве матриц для надежной иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90. Впервые реализован способ получения образца соединенного композита “керамика  $\text{SrWO}_4$ –высоколегированная сталь” по технологии ИПС в виде тестового изделия источника ионизирующего излучения открытого типа. Показано, что способ реализуется диффузионным спеканием материалов в одну стадию при 1000°C и в течение 5 мин выдержки, но при обязательном использовании спекающей добавки в виде смеси металлов (70 мас. % Ti–30 мас. % Ag). Результат исследования показывает возможность разработки высокотехнологичного решения по получению радиоизотопных изделий высокого эксплуатационного качества с применением технологии ИПС.

*Ключевые слова:* вольфрамат стронция, шеелит, стронций, радионуклиды, керамика, матрицы, гидротермальный синтез, искровое плазменное спекание, источник ионизирующего излучения, соединенные композиты

DOI: 10.31857/S0044457X21090117

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач современного материаловедения является разработка новых соединений и материалов на их основе, способных обеспечить надежную иммобилизацию радиоактивных отходов, а также индивидуальных теплогенерирующих радионуклидов, например, высокоэнергетического стронция-90. Практический интерес к стронцию-90 обусловлен его радиационно-физическими свойствами, в первую очередь высокой энергией радиоактивного  $\beta$ -распада (0.546 МэВ) и энергией распада дочернего радионуклида иттрия-90 (2.28 МэВ) [1]. Такая комбинация  $\beta$ -излучателей обуславливает дуализм областей применения долгоживущего (период полураспада 28.9 лет) стронция-90, во-первых, в качестве излучателя в  $\beta$ -источниках ионизирующего излучения [1] и источников энергии [2, 3] в

конструкциях радиоизотопных тепловых установок и радиоизотопных термоэлектрогенераторов и, во-вторых, в роли родительского радионуклида для генераторов на основе короткоживущего (период полураспада 64.1 ч) иттрия-90 в ядерной медицине [4–6]. Безопасное использование радионуклида достигается путем его иммобилизации в твердотельные матрицы, чаще за счет образования химически прочных соединений, устойчивых к воздействию внешних факторов. В ходе радиоактивного распада происходит изменение заряда ядра с высокоэнергетическими электронами от  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  до  $^{90}\text{Y}^{3+}$  и далее до  $^{90}\text{Zr}^{4+}$ , что приводит к выделению тепла и ионизирующего излучения, которые влияют на стабильность матричного материала, содержащего данный радионуклид. Это может приводить к фазовым превращениям, разложению и нарушению механических свойств

матрицы с последующим снижением ее качества вплоть до потенциального выброса радионуклидов в окружающую среду. В этой связи чрезвычайно важный выбор требуемого матричного материала для иммобилизации стронция-90 осуществляется с учетом физико-химических свойств самой матрицы и радиационно-физических характеристик данного радионуклида [7, 8].

Высокую перспективу представляют минералоподобные материалы [8, 9] за счет химической, термической, гидrolитической стабильности и радиационной устойчивости. Кроме того, подобные системы характеризуются широким изоморфизмом катионных и/или анионных частей кристаллической структуры, что позволяет формировать твердые растворы различного состава с возможностью варьирования их характеристик и свойств. Ученые акцентируют внимание на каркасных соединениях, включая такие природные минералы, как монацит [10], коснарит [11], лангбейнит [10, 12], витлокит [13] и др. В обзоре [14] представлен широкий перечень изученных минералоподобных керамик и их кристаллохимических свойств, пригодных для прочного химического связывания радионуклидов. Авторы выделяют изоструктурные шеелитоподобные соединения и их твердые растворы, способные включать в свой состав много элементов, изотопы которых присутствуют в радиоактивных отходах. Среди них твердые растворы вольфраматов и молибдатов церия, тория, урана и плутония. Отмечено, что полный набор требуемых характеристик устойчивости имеют вольфраматы со структурой шеелита, в частности  $\text{CaWO}_4$ , с ярко выраженным изо- и гетеровалентным изоморфизмом. В вольфрамате кальция катион  $\text{Ca}^{2+}$  может быть полностью или частично замещен на  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , тогда как катион  $\text{W}^{6+}$  также может быть полностью или частично замещен на  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{I}^{7+}$  и  $\text{Re}^{7+}$  [14–16]. При таких замещениях в кристаллическом шеелите обеспечивается поддержание баланса заряда за счет достаточных ионных вакансий в решетке и наличия катионов переменной валентности, уравнивающих заряд, в соседних узлах решетки одной и той же фазы материала. Узел решетки шеелита достаточно гибкий, имеет подходящий размер и координацию связи, чтобы вместить различные трансмутирующие катионы, в частности высокоэнергетический  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ . Эти кристаллохимические особенности определяют устойчивые свойства и перспективу применения соединения  $\text{SrWO}_4$  в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов [14, 17, 18].

В технологии производства консервирующих матриц на первом этапе кристаллические соединения с радиоактивными компонентами получают в виде порошковых шихт. Применяют тради-

ционные методы синтеза  $\text{SrWO}_4$ , основанные на твердофазном синтезе [19], осаждении и соосаждении [20], а также более оригинальные синтетические способы: электрохимический [21], сонохимический [22], сольвоотермальный [23], через введение ионов в горячий водный раствор [24], микроволновой [25], гидротермальный [26] и др. Однако дисперсная форма иммобилизации отходов недостаточно надежна, потому что полученный продукт имеет большую площадь поверхности, включая область границы раздела фаз в гетерогенных системах и, следовательно, широко развитую поверхность реакции в гетерогенных процессах с участием твердых фаз. Это снижает химическую, механическую и радиационную стойкость материалов, что повышает риск выноса радионуклидов из их объема в окружающую среду и делает их небезопасными для использования. В связи с этим на втором этапе получения матриц порошковую шихту переводят в плотную недиспергируемую (отвержденную) форму, например в керамику, с применением методов термомоконсолидации (спекание).

В качестве современного перспективного способа спекания керамик активно изучается нетрадиционная технология искрового плазменного спекания (ИПС), обеспечивающая сверхбыстрый разогрев и консолидацию дисперсного сырья в условиях импульсного электрического тока под одноосным давлением прессования [27, 28]. Оригинальность ИПС обоснована одностадийностью процесса, который реализуется за короткий цикл (минуты) при относительно низких температурах (ниже в среднем на 300–400°C) по сравнению с традиционными технологиями и дает возможность получать керамику требуемого состава и необходимой структуры с максимальной относительной плотностью [29–33], в том числе в условиях спекания реакционных смесей [34–37]. Возможности ИПС были успешно изучены для получения керамических минералоподобных матриц, обеспечивающих надежную иммобилизацию цезия [38–41], стронция [17, 18, 42, 43], иода [44], оксидов плутония и урана [45], а также сложных смесей радионуклидов [46, 47], в том числе при применении реакционного способа ИПС [48–52]. Кроме того, высокая перспектива ИПС была продемонстрирована нами при разработке способа изготовления матриц с цезием в виде активных зон в конструкции источника ионизирующего излучения закрытого типа [53]. При этом во многих указанных работах отмечено, что высокая кинетика спекания достигается при использовании исходного порошкового сырья высокой дисперсности и гомогенности состава, синтез которого эффективно осуществляется оригинальными способами, указанными выше. В этом случае при спекании обеспечивается достижение высокой относительной плотности керамики со стабиль-

**Таблица 1.** Химический состав порошка (в мас. %) высоколегированной стали марки ПХ18Н15 в соответствии с ГОСТ 13084-88

C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Ti	Ca	O	Fe
≤0.08	≤0.015	≤0.03	0.35	16–20	≤0.1	12–16	≤0.08	≤0.15	≤0.3	Остаток

ным составом и устойчивой к механическим воздействиям мелкозернистой структурой.

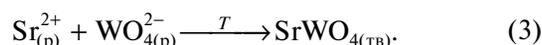
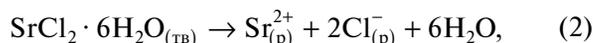
Исходя из этого целью настоящего исследования явилось изучение синтетического соединения  $\text{SrWO}_4$  со структурой шеелита, включая оценку его применимости в качестве матрицы для иммобилизации имитатора высокоэнергетического стронция-90, а также реализация нового способа получения образца соединенного композита “керамика  $\text{SrWO}_4$ –сталь” в виде тестового изделия радионуклидного источника открытого типа. Первый этап исследований был направлен на получение мелкодисперсных порошков  $\text{SrWO}_4$  с применением гидротермального синтеза, а второй этап основывался на консолидации полученного сырья с получением шеелитоподобной керамики и изделия на его основе с применением технологии ИПС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы:** вольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Sigma-Aldrich), хлорид стронция  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Sigma-Aldrich), порошок высоколегированной стали марки ПХ18Н15 (ГОСТ 13084-88, ПКФ “Цветная металлургия”, Екатеринбург, Россия), химический состав которого представлен в табл. 1, порошок металлического серебра Ag со средним размером частиц 100 нм и порошок металлического титана Ti со средним размером частиц ~80 мкм (99.99%, ООО “Передовые порошковые технологии”, Томск, Россия).

**Методика синтеза.** Синтез  $\text{SrWO}_4$  структуры шеелита проводили по следующей методике: к 120 мл 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавляли 120 мл 1 М раствора  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Далее полученный золь помещали в гидротермальный реактор объемом 250 мл и выдерживали при различных температурах (90, 120, 150 и 180°C) в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции на хлорид-ионы и сушили при температуре 90°C в течение 2 ч.

Синтез кристаллического  $\text{SrWO}_4$  происходит за счет быстрого химического взаимодействия между ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  согласно следующим уравнениям реакций:



Получение керамики на основе  $\text{SrWO}_4$  проводили методом искровой плазменной консолидации порошков на установке SPS-515S фирмы “Dr.Sinter·LAB™” (Япония) по схеме: 3 г порошка цеолита помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10.5 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па), затем спекали. Разогрев спекаемого материала проводили постоянным электрическим током с принудительной подачей периодических низковольтных импульсов в режиме On/Off с периодичностью 12/2, длительностью пакета импульсов 39.6 мс и паузой 6.6 мс. Температура спекания составляла 900, 1000, 1100 и 1200°C, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 град/мин в диапазоне температур от 0 до 650°C, затем от 650°C и выше (рабочая область пирометра) – 90 град/мин. Образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 5 мин, затем охлаждали в течение 30 мин до комнатной температуры. Давление прессования было постоянным и составляло 57.3 МПа. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжеру, а также для легкого извлечения полученного компаунда использовали графитовую бумагу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Температуру ИПС-процесса контролировали с помощью пирометра, сфокусированного на отверстии, расположенном на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5.5 мм. Образцы матриц были получены в виде цилиндров одного диаметра (10.3 мм) и разной высоты 4–6 мм.

Получение соединенного композита “керамика  $\text{SrWO}_4$ –сталь” в виде образца тестового изделия ИИИ открытого типа проводили диффузионным спеканием (в отсутствие и с использованием спекающей добавки) по технологии ИПС путем послойной упаковки порошка  $\text{SrWO}_4$ , синтезированного в гидротермальных условиях при 90°C, и порошка высоколегированной стали марки ПХ18Н15 в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 15.5 мм), подпрессовывали, устанавливали в камеру спекания, вакуумировали и проводили разогрев импульсным током аналогично описанной выше методике при температуре 1000°C, давлении прес-

сования 24.5 МПа и времени выдержки 5 мин. В качестве спекающей добавки использовали порошковую смесь металлов титана и серебра (Ti-Ag) в соотношении 70 мас. % Ti : 30 мас. % Ag, которую наносили ровным слоем по всей поверхности в месте контакта соединяемых материалов массой 200 мг.

**Характеристика методов исследования.** Гранулометрический анализ частиц проводили на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT “Fritsch” (Германия). Выполняли по три измерения для каждого образца, затем результаты усредняли. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance “Bruker AXS” (Германия),  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , диапазон углов съемки  $10^\circ\text{--}80^\circ$ , шаг сканирования  $0.02^\circ$ , скорость регистрации спектров 5 град/мин. База данных РФА – Powder Diffraction File<sup>TM</sup>, карточка № 00-008-0490. Изображения структуры исследуемых образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Cross Beam 1540 XB “Carl Zeiss” (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС-микроанализ). Измерение удельной плотности ( $\rho_{\text{уд}}$ ) проводили методом гидростатического взвешивания на весах Adventure<sup>TM</sup> “OHAUS Corporation” (США). Микротвердость (HV) по Виккерсу определяли при нагрузке 0.2 Н на микротвердомере HNV-G-FA-D “Shimadzu” (Япония). Размеры областей когерентного рассеяния для порошков вольфраматов рассчитывали по методу Вильямсона–Холла [54].

Гидролитическую устойчивость матриц оценивали по скорости выщелачивания стронция при длительном (30 сут) контакте с дистиллированной водой (рН 6.8) при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в статическом режиме по ГОСТ Р 52126-2003 с применением атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе SOLAAR M6 “Thermo” (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), результатом гидротермального синтеза по реакции (1) является стронциевый вольфрамат  $\text{SrWO}_4$  структуры шеелита тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 5.41680$ ,  $b = 5.41680$ ,  $c = 11.95100 \text{ \AA}$  и пр. гр. симметрии  $I4_1/a$ . Установлено, что в диапазоне выбранных для исследования температур  $90\text{--}180^\circ\text{C}$  фазовый состав образцов остается неизменным. Отличием является более низкая интенсивность дифракционных максимумов для низкотемпературного образца (рис. 1, кривая 1), а также наименьший размер кристаллитов по сравнению с другими образцами. Данный вывод под-

крепляется рассчитанными по методу Вильямсона–Холла значениями размеров кристаллитов исследуемых вольфраматов, составившими 30.6, 61.5, 67.9 и 181.2 нм для образцов, полученных при  $90$ ,  $120$ ,  $150$  и  $180^\circ\text{C}$  соответственно.

По данным гранулометрического анализа (рис. 2), фракционный состав полученных порошков  $\text{SrWO}_4$  представлен частицами размером  $10\text{--}100 \text{ мкм}$  (до 70% фракции), незначительную оставшуюся часть составляют частицы размером  $1\text{--}10 \text{ мкм}$ . При увеличении температуры гидротермального синтеза выше  $90^\circ\text{C}$  объем основной крупной фракции снижается на  $10\text{--}15\%$ , появляются частицы более мелкого размера – до  $1 \text{ мкм}$  (рис. 1б–1г).

Результаты гранулометрического анализа подтверждены данными РЭМ, из которых видно, что морфология порошков  $\text{SrWO}_4$  представлена крупными (до  $100 \text{ мкм}$ ) агломератами частиц меньшего размера (до  $10 \text{ мкм}$ ) округлой формы (рис. 3а–3г). Данные частицы структурированы наноразмерными кристаллитами ( $<200 \text{ нм}$ ), размер которых увеличивается с повышением температуры гидротермального синтеза (рис. 3а\*–3г\*).

Элементный состав образцов, по данным ЭДС-анализа (рис. 4), представлен основными элементами сложного оксида (Sr, W, O), равномерно распределенными в составе образцов.

Керамические материалы шеелитоподобной структуры получали искровым плазменным спеканием порошка  $\text{SrWO}_4$ , синтезированного в гидротермальных условиях при  $90^\circ\text{C}$ . Выбор данного порошка в качестве сырья обусловлен, во-первых, низкой температурой его синтеза, что является более привлекательным с точки зрения безопасности процесса в случае наработки радиоактивного сырья, содержащего радионуклид стронция-90. Во-вторых, структура частиц порошка представлена более мелкими по размеру кристаллитами  $\text{SrWO}_4$ , что более выгодно для эффективного спекания.

Динамика консолидации порошка  $\text{SrWO}_4$  представлена дилатометрическими зависимостями скорости усадки порошка от времени и температуры процесса ИПС (рис. 5). Установлено, что в условиях ИПС в исследуемом интервале температур  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$  усадка порошка  $\text{SrWO}_4$  и соответственно его спекание протекают на начальной стадии процесса в один этап: в первые 2.5 мин разогрева (рис. 5а) до  $700^\circ\text{C}$  (рис. 5б). Вне зависимости от температуры ИПС величины скоростей усадки порошка одинаковые для всех полученных образцов.

По данным РФА керамических образцов (рис. 6), состав твердой фазы остается неизменным и соответствует монофазе  $\text{SrWO}_4$  структуры шеелита тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 5.41680$ ,  $b = 5.41680$ ,  $c = 11.95100 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $I4_1/a$ ).

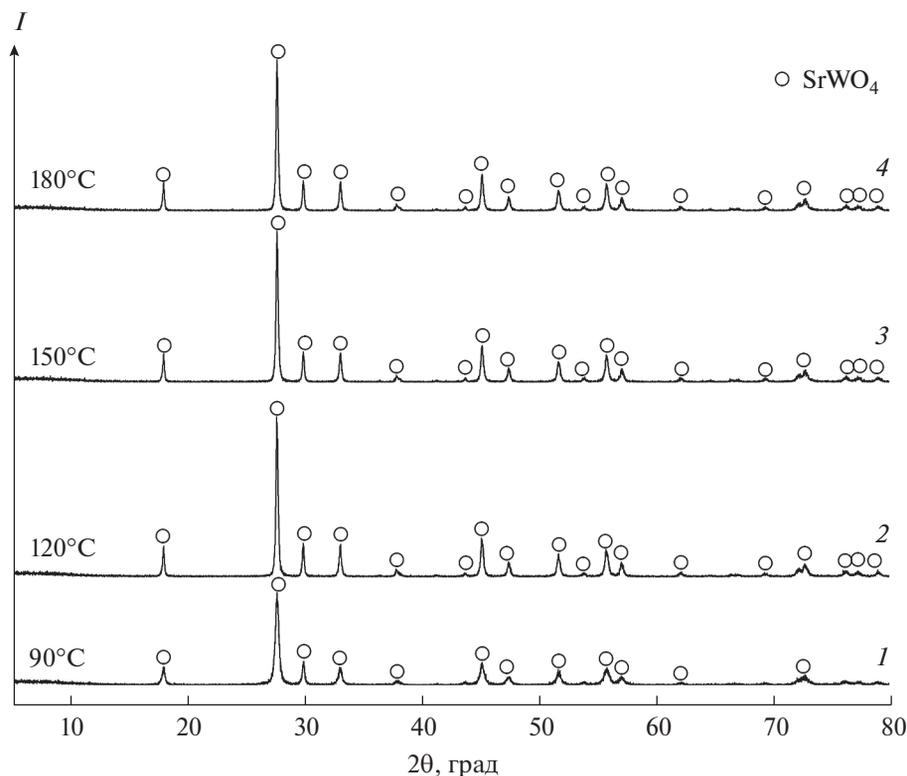


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{SrWO}_4$ , полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

Однако наблюдается некоторое изменение интенсивности дифракционных максимумов для высокотемпературного образца, что связано с аномальным ростом зерна при спекании. В этом случае значительно изменяется текстура поверхности консолидированной керамики, что влияет на дифракционный профиль образцов [55].

В ходе микроскопических исследований установлена поликристаллическая природа полученных керамических образцов  $\text{SrWO}_4$ . Структура характеризуется плотной упаковкой спеченных между собой частиц полидисперсного состава. В структуре образца, полученного при более низкой ( $900^\circ\text{C}$ ) температуре, отмечено наличие большого числа мелких частиц до 2 мкм (рис. 7а, 7а\*), число которых снижается с образованием более крупных ( $>20$  мкм) зерен с повышением температуры ИПС. Данное явление представляет пример классического процесса термически активированного роста кристаллического зерна в поликристаллическом материале (собирательная рекристаллизация), которая описывается различными моделями [56–58]. Исчезновение малых зерен с образованием более крупных связано с диффузией атомов через межзеренную границу. В свою очередь, границы крупных зерен мигрируют с поглощением мелких зерен, что приводит к снижению суммарной поверхностной энергии системы. В условиях сверхбыстрого разогрева

этот эффект выражен более ярко, скорость миграции границ зерен в условиях ИПС увеличивается мгновенно и срабатывает механизм аномального роста зерен, в результате энергия активации процесса на конечной стадии падает более чем в два раза (при высоких температурах), как показано на примере нанопорошков карбида вольфрама [59] с учетом применения соответствующей физической модели [60]. Согласно этой модели, ускорение зернограницной диффузии во время аномального роста зерен вызвано накоплением дефектов на мигрирующих границах зерен (дислокаций и вакансий). Аналогичные особенности кинетики спекания мелкозернистых порошков  $\text{SrWO}_4$  и  $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$  в условиях ИПС были изучены и описаны в работах [17, 18], где также было показано, что высокая диффузионная проницаемость границ зерен способствует более быстрому спеканию, однако аномальный рост зерна вызывает образование неоднородной структуры в керамике, которая менее механически и термически устойчива, а также склонна к растрескиванию из-за нагрева, вызванного ионизирующим излучением. В такой структуре возможны внутренние механические напряжения, которые приводят к формированию микродефектов, что увеличивает свободную реакционную поверхность керамики и значительно снижает ее гидролитическую устойчивость.

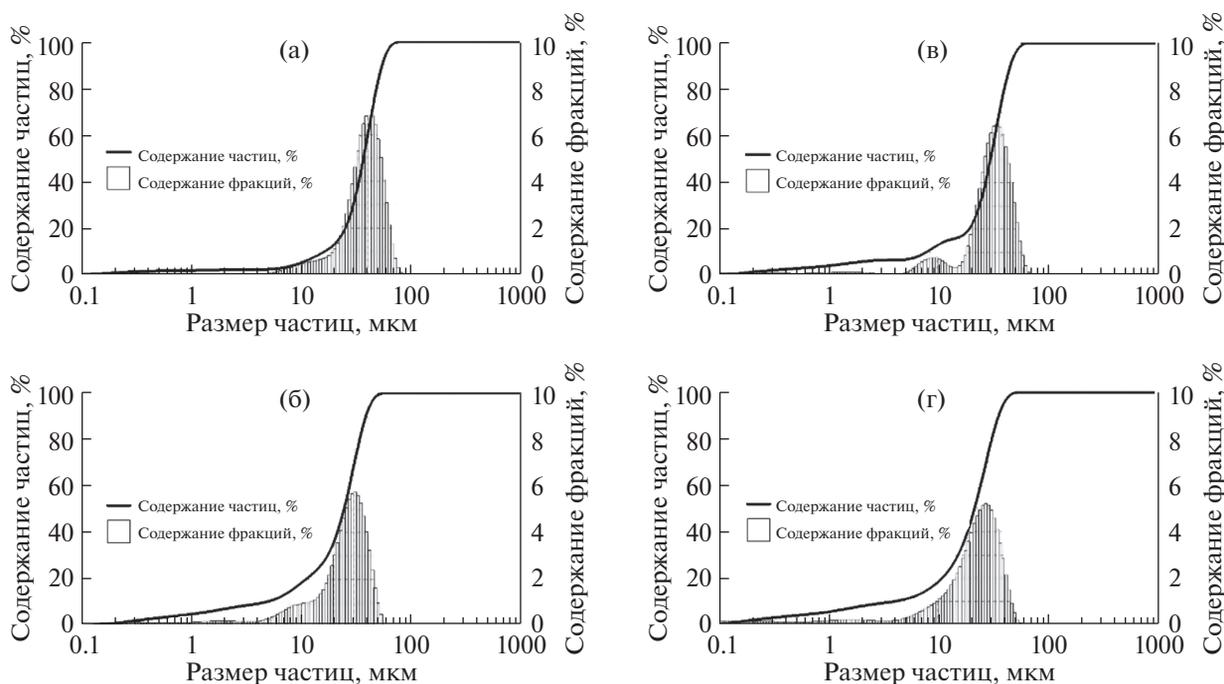
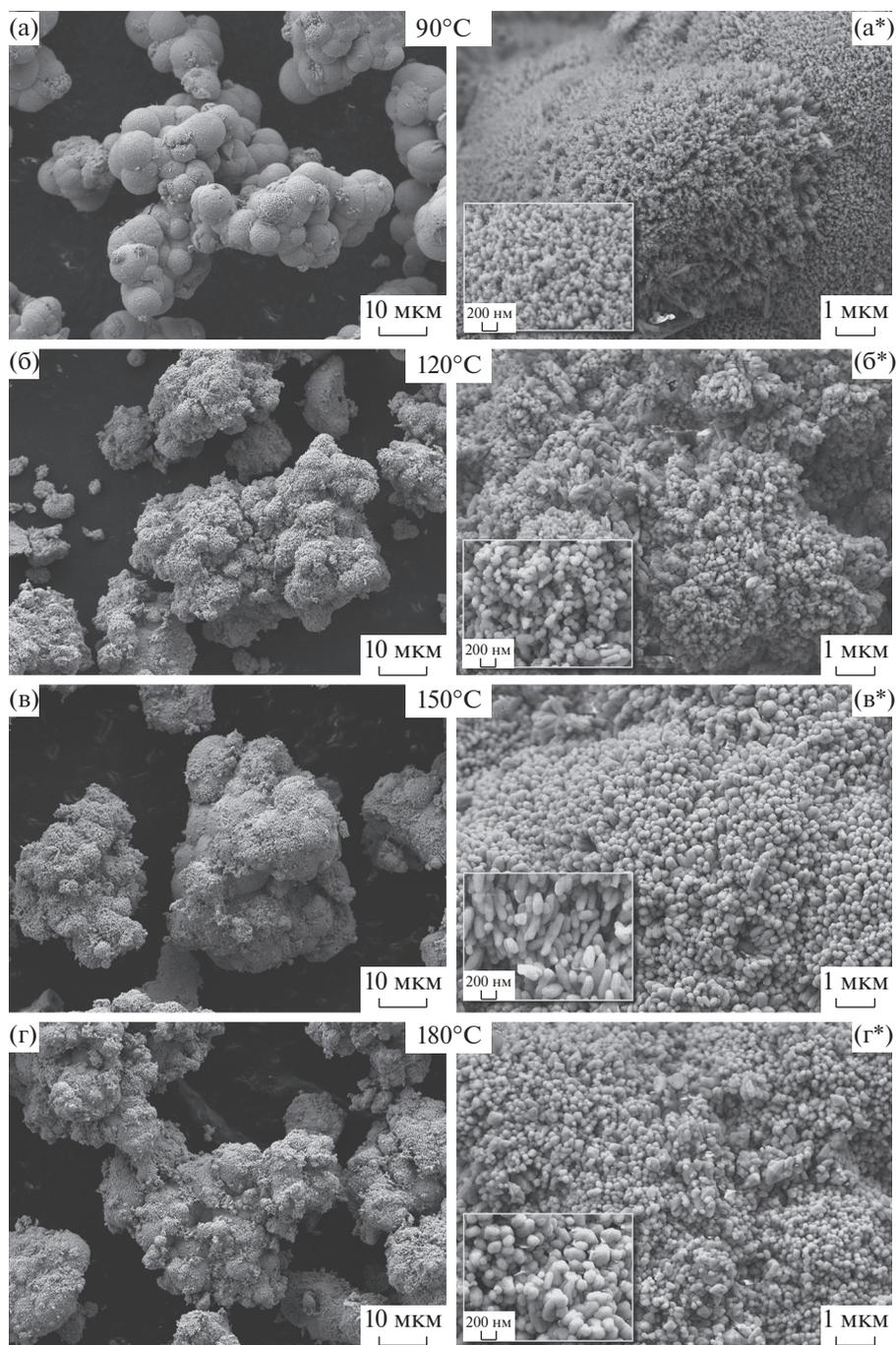


Рис. 2. Гранулометрический состав образцов  $\text{SrWO}_4$ , полученных при различных температурах гидротермального синтеза: а – 90, б – 120, в – 150 г – 180°C.

В работе проведена оценка гидролитической устойчивости полученных керамических образцов  $\text{SrWO}_4$ , что является основным показателем их эксплуатационного качества при использовании в качестве матриц для иммобилизации радиоактивного стронция. Выявлено, что скорость выщелачивания стронция при нормальных условиях для всех образцов не превышает  $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут) (рис. 8), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам. Однако отмечено, что для образцов, полученных при менее высоких температурах до 1100°C, скорость выщелачивания стронция в течение первых 10 сут выше. Этот эффект, вероятно, связан с нарушением механической устойчивости образцов ввиду раннее выявленного роста зерна, что приводит к внутренним напряжениям и нарушению целостности керамики, особенно на границе контакта зерен (рис. 7в, 7г). В данном случае повышается диффузия водной фазы в микродефекты поверхностного слоя образцов, который разрушается, и количество вымытого стронция повышается. Частичное разрушение керамики подтверждается помутнением исследуемых растворов ввиду образования взвеси мелких частиц керамики, вымытых с поверхности образцов. С течением времени (после 10 сут) скорость выщелачивания резко снижается и лежит в допустимых низких пределах, что указывает на высокую химическую устойчивость керамики.

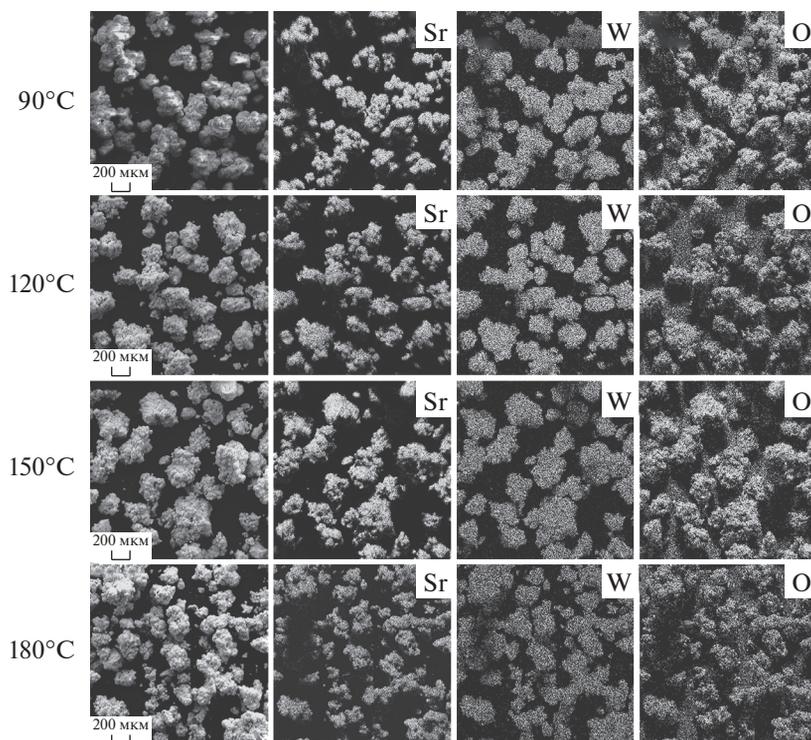
Плотность синтезированных при различной температуре спекания образцов  $\text{SrWO}_4$  варьируется в диапазоне 98.43–99.07% от теоретического значения ( $6.3086$  г/см<sup>3</sup> [17, 18]) (рис. 9а). Микроструктурная неоднородность синтезированных образцов оценена по критерию дисперсии значений микротвердости поверхности материалов и представлена на диаграмме размаха, построенной по результатам микроиндентирования с шагом 200 мкм (рис. 9б). Дисперсия значений микротвердости образцов указывает на локальное скопление областей с ухудшенными механическими характеристиками, что объясняется изменением микроструктурной организации из-за увеличения размеров кристаллитов, их пространственной перегруппировки и, как следствие, развития микродефектов (рис. 7). Интенсивная кинетика процесса обеспечивает кумулятивный эффект поглощения мелких зерен крупными и способствует накоплению в объеме материала концентраторов внутренних напряжений. Химическая связь стронциевого шеелита достаточно высока, однако физическая прочность компакта нарушается за счет проникновения раствора в сообщенные в сеть микродефектов щели, вызывая последующую частичную деструкцию компакта. Последнее обстоятельство объясняет низкую практическую устойчивость спеченных при температуре свыше 1000°C компактов в процессе испытания на гидролитическую устойчивость при сопоставимых значениях выщелачивания.



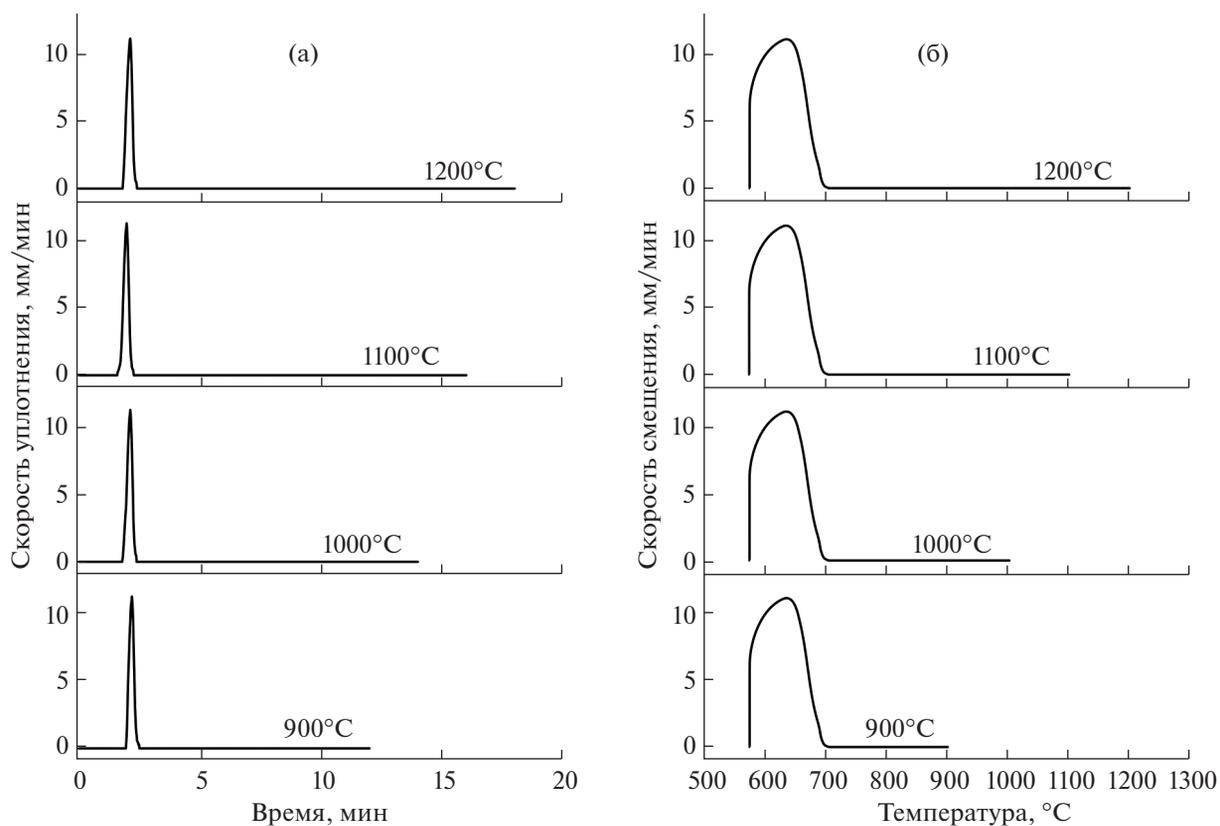
**Рис. 3.** РЭМ-изображения поверхности образцов  $\text{SrWO}_4$ , полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

Следующим этапом исследования явилась реализация нового способа получения образца соединенного композита керамика  $\text{SrWO}_4$ —сталь по технологии ИПС. Образец данного типа представляет тестовую форму изделия источника ионизирующего излучения открытого типа. Конструкция такого изделия предполагает размещение в открытом доступе керамического сердечни-

ка, содержащего делящийся радионуклид, прочно зафиксированного на подложке (держателе) из радиационно устойчивой стали. Изготовление подобных изделий представляет сложную технологическую задачу, связанную с формированием прочного соединения между двумя разнородными по природе материалами — керамикой и сталью. Формирование такого соединения проводят тер-



**Рис. 4.** ЭДС-анализ распределения элементов по поверхности образцов SrWO<sub>4</sub>, полученных при различных температурах гидротермального синтеза.



**Рис. 5.** Динамика консолидации (скорость усадки) порошка SrWO<sub>4</sub> в зависимости от времени (а) и температуры (б) процесса ИПС при постоянном давлении прессования 57.3 МПа.

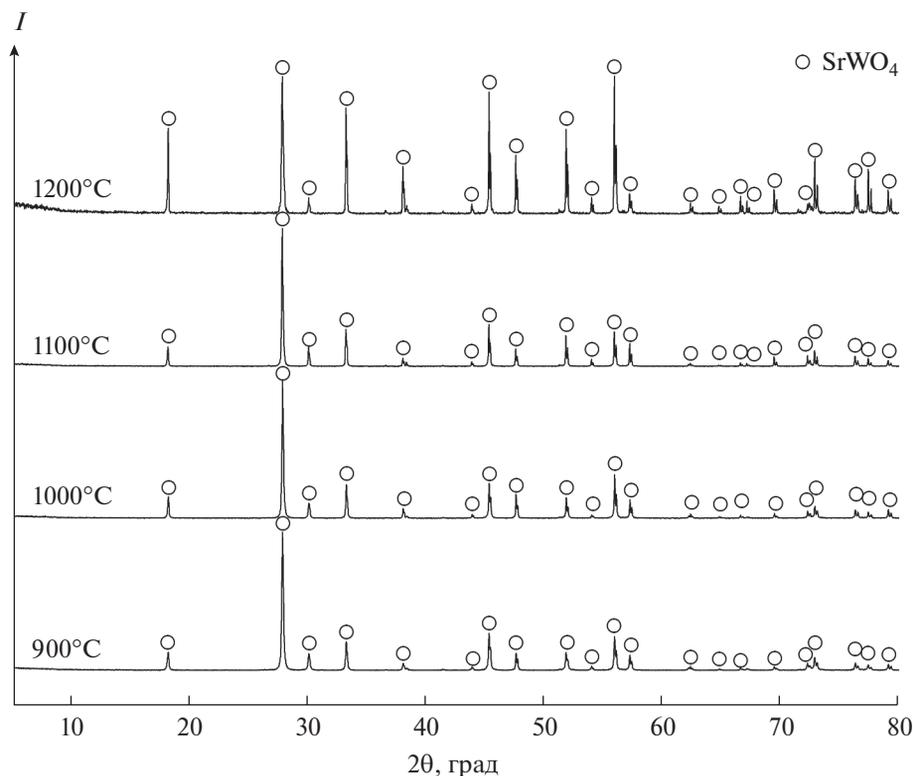


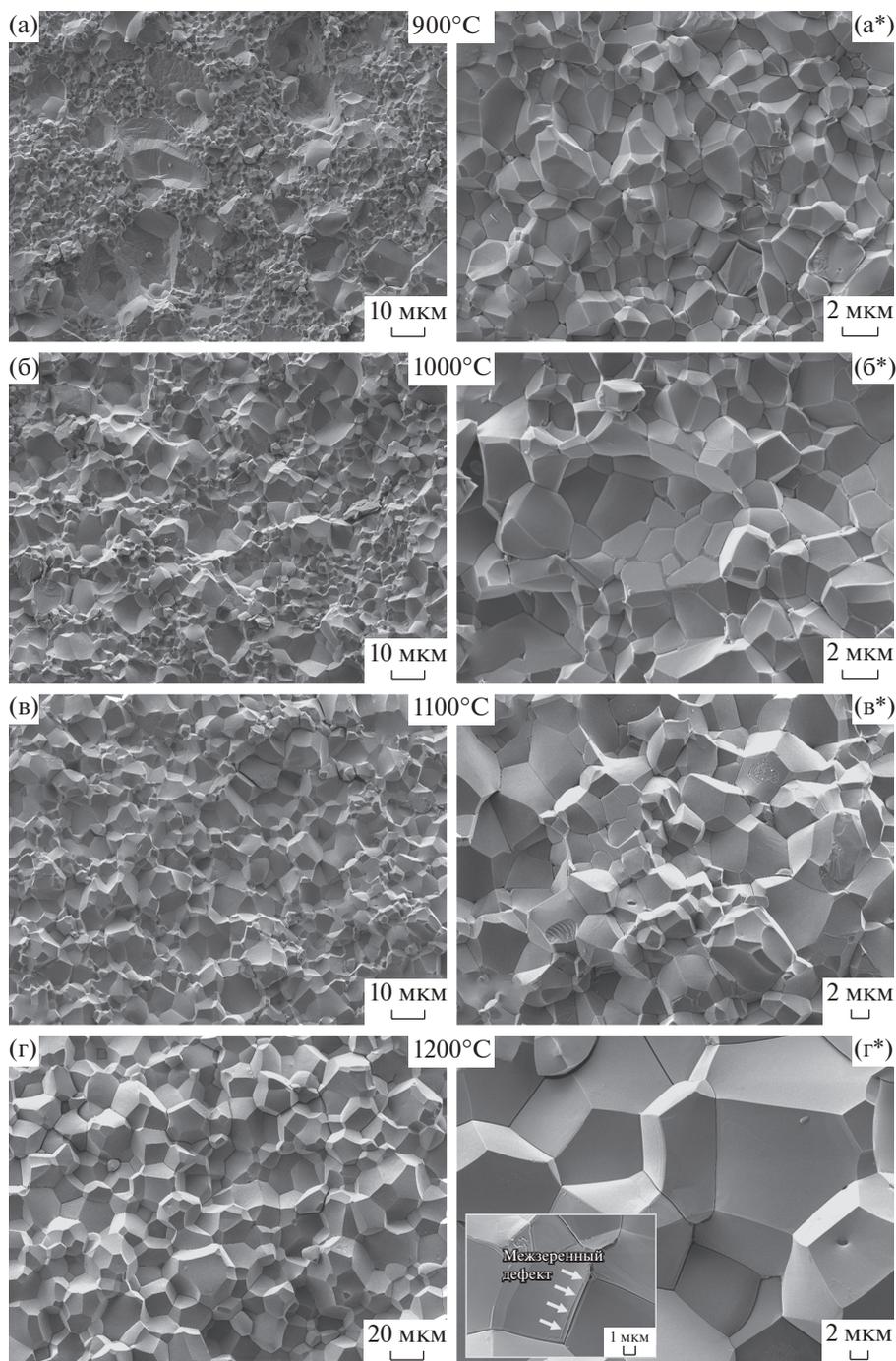
Рис. 6. Дифрактограммы образцов керамического  $\text{SrWO}_4$ , полученного при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 57.3 МПа.

мическими способами — диффузионным спеканием или спаиванием. Однако керамика и сталь имеют различные коэффициенты теплового линейного расширения:  $\text{SrWO}_4$   $\alpha_a = 8.61 \times 10^{-6}$  К [61]; ПХ18Н15  $(12-16) \times 10^{-6}$  К [62]. В связи с этим сталь вызывает сильные внутренние механические напряжения, под воздействием которых происходит разрушение керамики. В ходе реализации эксперимента установлено, что получение соединенного композита путем прямого диффузионного спекания порошка  $\text{SrWO}_4$  с порошком стали ПХ18Н15 при  $1000^\circ\text{C}$  по технологии ИПС не обеспечивает формирования прочного изделия, которое разрушается по границе контакта материалов с деструкцией по объему керамики (рис. 10а). Решение проблемы было достигнуто путем диффузионного спекания с использованием спекающей добавки в виде смеси дисперсных металлов: титана в качестве связующего компонента и серебра в виде демпферного слоя, способного снизить механическую нагрузку на керамику со стороны стали при ее сжатии. В результате был получен образец прочного соединенного композита целостной формы (рис. 10б). Изучение продольного среза образца изделия методом РЭМ показало, что дефекты (трещины) в объеме образца и на границе контакта соединенных материалов отсутствуют (рис. 10в).

По данным ЭДС-анализа (рис. 11) установлено, что диффузия стронция из керамики в объем стали отсутствует, это указывает на его прочное химическое связывание в составе полученной керамики  $\text{SrWO}_4$ . На картах распределения элементов видно, что используемая связующая добавка Ti-Ag является основным промежуточным слоем между керамикой и сталью. Видно, что некоторое количество серебра мигрирует в сталь, что, вероятно, связано с его частичным расплавлением при данной температуре. Диффузия основных составляющих элементов стали (Cr, Ni, Fe) в керамику и промежуточный слой отсутствует.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

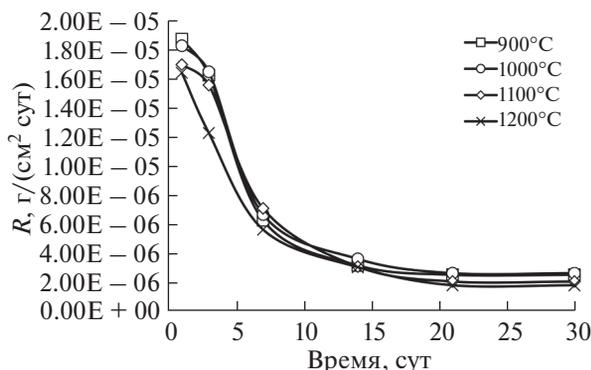
Реализован синтез дисперсного и керамического соединения  $\text{SrWO}_4$  структуры шеелита, изучены физико-химические характеристики материала с точки зрения оценки его использования в качестве матрицы для иммобилизации имитатора высокоэнергетического стронция-90. Экспериментально доказано, что при низкотемпературном (не более  $90^\circ\text{C}$ ) гидротермальном синтезе формируется нанокристаллический  $\text{SrWO}_4$  со средним размером кристаллитов  $\sim 30$  нм, что определено расчетами по методу Вильямсона-Холла и РЭМ-исследованиями. Согласно дилато-



**Рис. 7.** РЭМ-изображения образцов керамического  $\text{SrWO}_4$ , полученного при различных температурах ИПС (а, а\* – 900; б, б\* – 1000; в, в\* – 1100; г, г\* – 1200°C) и постоянном давлении прессования 57.3 МПа.

метрическим зависимостям, в условиях ИПС нанокристаллический  $\text{SrWO}_4$  имеет сверхбыструю динамику консолидации (за первые 2.5 мин разогрева) в одну стадию усадки в интервале относительно низкой температуры разогрева (до 700°C). Фазовый состав полученной керамики  $\text{SrWO}_4$  не изменяется до 1200°C в условиях ИПС, за исключением некоторого изменения интенсивности

дифракционных максимумов для высокотемпературного образца. Причина обусловлена изменением структуры поликристаллического материала и, соответственно, текстуры его поверхности из-за аномального роста зерна при собирательной рекристаллизации, что показано РЭМ-исследованиями. Установлено, что керамика  $\text{SrWO}_4$  обладает высокой гидролитической



**Рис. 8.** Скорость выщелачивания стронция из керамических образцов  $\text{SrWO}_4$ , полученных при различных температурах ИПС, в условиях длительного (30 сут) контакта с дистиллированной водой.

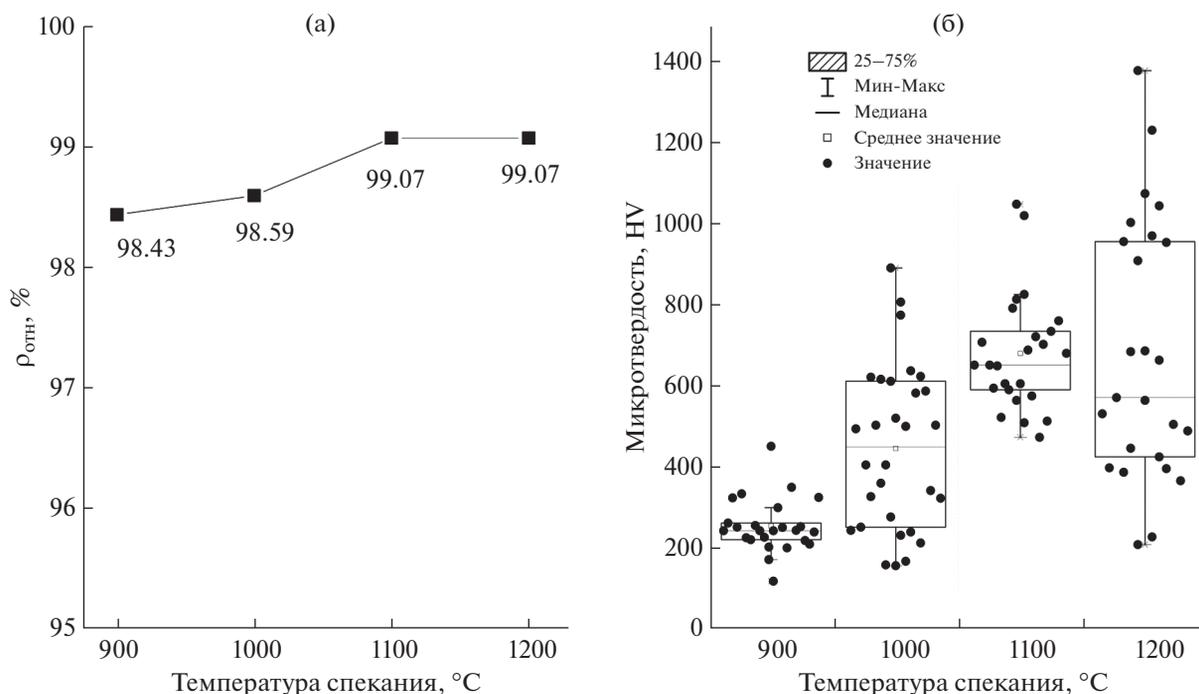
устойчивостью, где скорость выщелачивания стронция составляет  $<10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96. Из-за неоднородности поликристаллической структуры высокотемпературные образцы подвержены частичному механическому разрушению при гидролитическом воздействии, однако это не влияет на высокое химическое связывание стронция в их объеме.

Впервые реализован способ получения образца соединенного композита керамика  $\text{SrWO}_4$ –сталь в виде тестового изделия радионуклидного

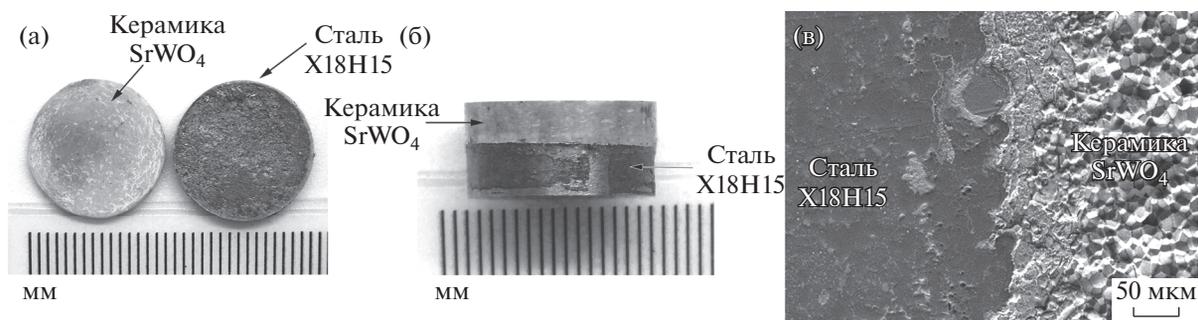
источника открытого типа по технологии ИПС. Формирование соединенного композита обеспечивается диффузионным спеканием в одну стадию при 1000°C и в течение 5 мин выдержки, но в присутствии спекающей добавки в виде смеси компонентов 70 мас. % Ti–30 мас. % Ag. Методами РЭМ и ЭДС установлено, что деструкция и деформация керамики и стали на границе их контакта не происходят, а диффузия стронция за пределы керамики отсутствует, это также подтверждает его прочное химическое связывание в составе  $\text{SrWO}_4$ . Результаты исследования свидетельствуют о возможности разработки высокотехнологичного решения по получению минералоподобной керамики  $\text{SrWO}_4$  в виде консервирующих матриц, пригодных для надежной иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90, а также изделий на ее основе в виде ИИИ открытого типа высокого эксплуатационного качества с применением технологии ИПС.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

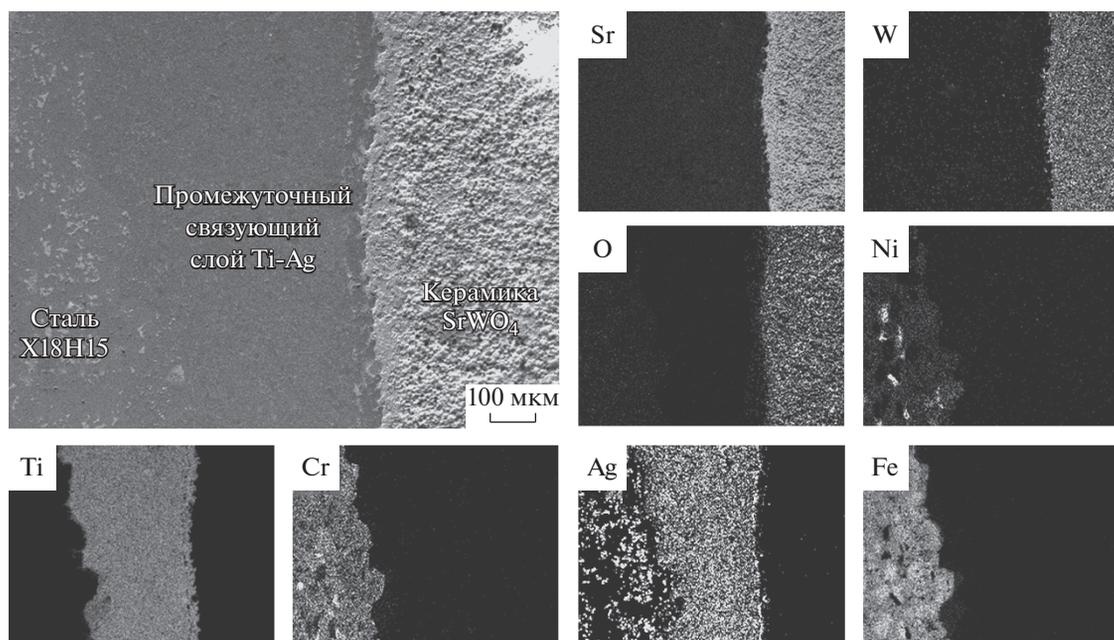
В работе использовано оборудование объединенного ЦКП ДВФУ и междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ФГАОУ ВО «ДВФУ», Владивосток, Россия), а также часть измерений экспериментальных данных (рентгенофазовый и атомно-абсорбционный анализ) выполнена на приборах ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (ФГБУН ИХ ДВО



**Рис. 9.** Значения величин относительной плотности (а) и микротвердости по Виккерсу (б) для образцов керамики  $\text{SrWO}_4$ , полученных при различных температурах ИПС (900, 1000, 1100 и 1200°C).



**Рис. 10.** Общий вид заготовок керамики и стали (а), образец соединенного композита керамика SrWO<sub>4</sub>–сталь, полученного ИПС (б), РЭМ-изображение продольного среза данного образца (в).



**Рис. 11.** Карта распределения элементов (ЭДС-анализ) по поверхности продольного среза образца соединенного композита “керамика SrWO<sub>4</sub>–сталь”, полученного ИПС.

РАН, Владивосток, Россия) в рамках взаимного сотрудничества.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН к.х.н. Паротькиной Ю.А. и к.х.н. Шлык Д.Х. за проведение измерений методами рентгенофазового и атомно-абсорбционного анализа и предоставление полученных на приборах экспериментальных данных.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме № 00657-2020-0006. Рентгенофазовый анализ образцов и атомно-абсорбционный анализ проб, реализованный в ИХ ДВО РАН, проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, номер государственной регистрации темы 0205-2021-0001.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenishchev V.S., Voronina A.V.* // Isotopes of Strontium: Properties and Applications. / Eds. Pathak P., Gupta D.K. Springer Nature, 2020. P. 25. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_2)
2. *Steinfelds E.V., Prelas M.A., Loyalka S.K. et al.* // Proceedings of the International Congress on Advances in Nuclear Power Plants ICAPP'06. 2006. Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants, ICAPP'06, 2006. P. 2696.
3. *Kyuhak O.H., Prelas M.A., Rothenberger J.B. et al.* // Nucl. Technol. 2012. V. 179. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.13182/nt12-a14095>

4. *DeNardo S.J., DeNardo G.L.* // *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 2006. V. 66. № Suppl. 2. P. 89.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrobp.2006.03.066>
5. *Chong H.S., Sun X., Chen Y. et al.* // *Bioorganic Med. Chem.* 2015. V. 23. № 5. P. 1169.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.12.035>
6. *Silva R.M.V., Belinato W., Santos W.S. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 167. № November 2018. P. 108235.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.03.039>
7. *Jantzen C.M.* // *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up* / Eds. Lee W., Ojovan M., Jantzen C. Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 171–272.  
<https://doi.org/10.1533/9780857097446.1.171>
8. *Donald I.W.* // *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2010.  
<https://doi.org/10.1002/9781444319354>
9. *Caurant D., Loiseau P., Majerus O. et al.* // *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of High Radioactive Nuclear Wastes.* Nova Publishers, 2009.
10. *Orlova A.I., Lizin A.A., Tomilin S.V. et al.* // *Radiochemistry.* 2011. V. 53. № 1. P. 63.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362211010085>
11. *Gregg D.J., Karatchevtseva I., Thorogood G.J. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 446. № 1–3. P. 224.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.048>
12. *Orlova A.I.* // *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Elsevier, 2007. P. 315.  
<https://doi.org/10.1016/B978-044452111-8/50009-0>
13. *Orlova A.I., Malanina N.V., Chuvil'deev V.N. et al.* // *Radiochemistry.* 2014. V. 56. № 4. P. 380.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362214040043>
14. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // *Materials (Basel).* 2019. V. 12. № 16. P. 2638.  
<https://doi.org/10.3390/ma12162638>
15. *Damascena Dos Passos R.H., Arab M., Pereira De Souza C. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2017. V. 73. № 3. P. 466.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520617002827>
16. *Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 4. P. 4033.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.199>
17. *Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 3. P. 296.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619030161>
18. *Potanina E.A., Orlova A.I., Mikhailov D.A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 774. P. 182.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.348>
19. *Flor G., Massarotti V., Riccardi R.* // *J. Phys. Sci.* 1974. V. 29. № 3. P. 503.  
<https://doi.org/10.1515/zna-1974-0322>
20. *Thongtem T., Kungwankunakorn S., Kuntalue B. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 506. № 1. P. 475.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>
21. *Li X., Song Z., Qu B.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1 PART A. P. 1205.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.102>
22. *Feng L.D., Chen X.B., Mao C.J.* // *Mater. Lett.* 2010. V. 64. № 22. P. 2420.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.024>
23. *Lan A., Li B., Shen H. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. V. 26. № 3. P. 1695.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2595-6>
24. *Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Batista N.C. et al.* // *Adv. Powder Technol.* 2013. V. 24. № 1. P. 344.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.007>
25. *Feng H., Yang Y., Wang X.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 7 PART A. P. 10115.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.129>
26. *Liao J., Qiu B., Wen H. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 9. P. 1863.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.05.013>
27. *Olevsky E.A., Dudina D. V.* // *Field-assisted sintering: Science and applications,* 2018.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-76032-2>
28. *Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 114913.  
<https://doi.org/10.1063/1.2822189>
29. *Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W. et al.* // *Mater. Des.* 2020. V. 191. P. 108662.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
30. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 12. P. 1361.
31. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 36. P. 20345.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>
32. *Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>
33. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al.* // *Glas. Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 6. P. 632.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659618060159>
34. *Dudina D.V., Mukherjee A.K.* // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013.  
<https://doi.org/10.1155/2013/625218>
35. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 263.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>
36. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 82. № 3. P. 748.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2>
37. *Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 5. P. 629.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
38. *Orlova A.I., Troshin A.N., Mikhailov D.A. et al.* // *Radiochemistry.* 2014. V. 56. № 1. P. 98.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362214010196>
39. *Pet'Kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A. et al.* // *Radiochemistry.* 2015. V. 57. № 6. P. 632.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362215060119>
40. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al.* // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 2. P. 185.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362219020097>
41. *Papynov E.K.* // *Glass-Ceramics: Properties, Applications and Technology* / Ed. Narang K. N.Y.: Nova Science Publishers, 2018. P. 107.

42. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 3. P. 313.  
<https://doi.org/10.1134/S002016851202015X>
43. Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4033.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.199>
44. Stennett M.C., Pinnock I.J., Hyatt N.C. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 414. № 3. P. 352.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.041>
45. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 393. № 1. P. 108.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.012>
46. Amoroso J., Marra J.C., Tang M. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. № 1–3. P. 12.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.035>
47. Clark B.M., Tumurugoti P., Amoroso J.W. et al. // Metall. Mater. Trans. E. 2014. V. 1. № 4. P. 341.  
<https://doi.org/10.1007/s40553-014-0035-4>
48. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // Vacuum. 2020. V. 180. № July. P. 109628.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109628>
49. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2021. P. 2.  
<https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024>
50. Sun S.K., Stennett M.C., Corkhill C.L. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 500. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.021>
51. Harnett L.C., Gardner L.J., Sun S.K. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 2019. V. 56. № 9–10. P. 891.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1602484>
52. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al. // 2021. V. 66. № 5. P. 645.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050132>
53. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 369. № November 2018. P. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.016>
54. Ungár T. // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 278–281. P. 151.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.278-281.151>
55. Thieme C., Erlebach A., Patzig C. et al. // CrystEng-Comm. 2018. V. 20. № 32. P. 4565.  
<https://doi.org/10.1039/c8ce00512e>
56. Ivasishin O.M., Shevchenko S.V., Vasiliev N.L. et al. // Acta Mater. 2003. V. 51. № 4. P. 1019.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00505-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00505-0)
57. Wakai F., Enomoto N., Ogawa H. // Acta Mater. 2000. V. 48. № 6. P. 1297.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00405-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00405-X)
58. Eichelkraut H., Abbruzzese G., Lücke K. // Acta Metall. 1988. V. 36. № 1. P. 55.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90028-4)
59. Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Y.V., Nokhrin A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 547.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.035>
60. Nokhrin A.V. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. № 7. P. 630.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785012070073>
61. Fan J.D., Zhang H.J., Wang J.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 063513.  
<https://doi.org/10.1063/1.2335510>
62. Ilichev V.Y., Popov V.P., Skibina L.V. et al. // Cryogenics (Guildf). 1978. V. 18. № 2. P. 90.  
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(78\)90116-9](https://doi.org/10.1016/0011-2275(78)90116-9)