

Научная статья
УДК 546.05 + 549.514.81 + 549.52
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.037

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$

**Надежда Александровна Ковальчук^{1✉}, Александр Владимирович Осипов²,
Лариса Петровна Мезенцева³**

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

¹n.kova1chuk@yandex.ru[✉]

Аннотация

Приведены результаты синтеза порошков-прекурсоров, спеканием которых получены керамические композиты $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$. Изучено термическое поведение порошков-прекурсоров. Методом РФА показано, что добавление ZrO_2 способствует кристаллизации HfSiO_4 , а оксид циркония в композициях рентгеноаморфный. Определены величины микротвёрдости по Виккерсу, приведены снимки поверхности разрушения керамических образцов.

Ключевые слова:

гафнон, оксид циркония, золь-гель синтез, керамические композиты, РФА, ДСК/ТГ, микротвёрдость

Финансирование:

работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания ИХС РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

Для цитирования:

Ковальчук Н. А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П. Керамические композитные матрицы на основе системы $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 233–238. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.037.

Original article

CERAMIC COMPOSITE MATRICES BASED ON THE $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ SYSTEM

Nadezhda A. Kovalchuk^{1✉}, Aleksandr V. Osipov², Larisa P. Mezentseva³

^{1–3}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of the RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

¹Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

¹n.kova1chuk@yandex.ru[✉]

Abstract

The results of the synthesis of precursor powders, by sintering of which $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ ceramic composites are obtained, are presented. Thermal behavior of precursor powders has been studied. It was shown by X-ray diffraction that the addition of ZrO_2 promotes the crystallization of HfSiO_4 , and zirconium oxide in the compositions is X-ray amorphous. The Vickers microhardness values are determined and photographs of the fracture surface of ceramic samples are presented.

Keywords:

hafnon, zirconia, sol-gel synthesis, ceramic composites, X-ray analysis, DSC/TG, microhardness

Funding:

the work was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the ICS RAS No. 1023032900322-9-1.4.3.

For citation:

Kovalchuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P. Ceramic composite matrices based on the $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ system // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 233–238. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.037.

Введение

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с разработкой и исследованием новых материалов, обладающих ценными физическими, физико-химическими, механическими и другими свойствами. Минералоподобная керамика на основе силиката циркония (циркона)

и силиката гафния (гафнона) рассматривается как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов [1–2].

В настоящей работе рассмотрен новый подход к матричным материалам с использованием в качестве матриц композитов на основе структуры типа гафнона с добавкой оксида циркония (система $\text{HfSiO}_4\text{--ZrO}_2$). Информации об этой системе в литературе не найдено.

Предполагается, что данная система будет являться аналогом системы $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$, поскольку компоненты этих систем (ZrSiO_4 и HfSiO_4) изоструктурны, имеют объёмно-центрированную тетрагональную кристаллическую решётку (пр. гр. $I4_1/amd$, $Z = 4$) [3]. Их природные аналоги (циркон (ZrSiO_4) и гафнон (HfSiO_4)) относятся к долгоживущим минералам [4]. Вследствие близости кристаллических структур ZrSiO_4 и HfSiO_4 , по данным [5], образуют непрерывный ряд почти идеальных твёрдых растворов, однако в работе [6] рентгеновские данные показали некоторое отклонение параметров ячейки твёрдых растворов от закона Вегарда.

В наших ранних исследованиях [7–11] было показано, что керамические минералоподобные матрицы на основе систем $\text{LaPO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$, а также $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$ [12, 13] являются перспективным материалом для иммобилизации отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции. Они демонстрировали высокую термическую стойкость, высокие значения микротвёрдости по Виккерсу, низкую теплопроводность и высокую химическую стабильность при выщелачивании в дистиллированной воде.

Цель данной работы — золь-гель синтез порошков прекурсоров, получение спеканием керамических композитов $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и изучение их термического поведения и физико-химических свойств.

Результаты исследований

Для получения керамических композитов на основе силиката гафния (HfSiO_4) и оксида циркония были синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$, где мольная доля x равна 0,0, 0,2, 0,5, 0,7, 0,8 и 1,0. Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью оригинальной золь-гель методики с использованием приёма обратного осаждения. Схема синтеза порошков-прекурсоров из оксихлоридов гафния и циркония, ТЭОС ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) и этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) приведена на рис. 1.

1. Схема синтеза гидроксида циркония:

2. Схема синтеза гафнона:

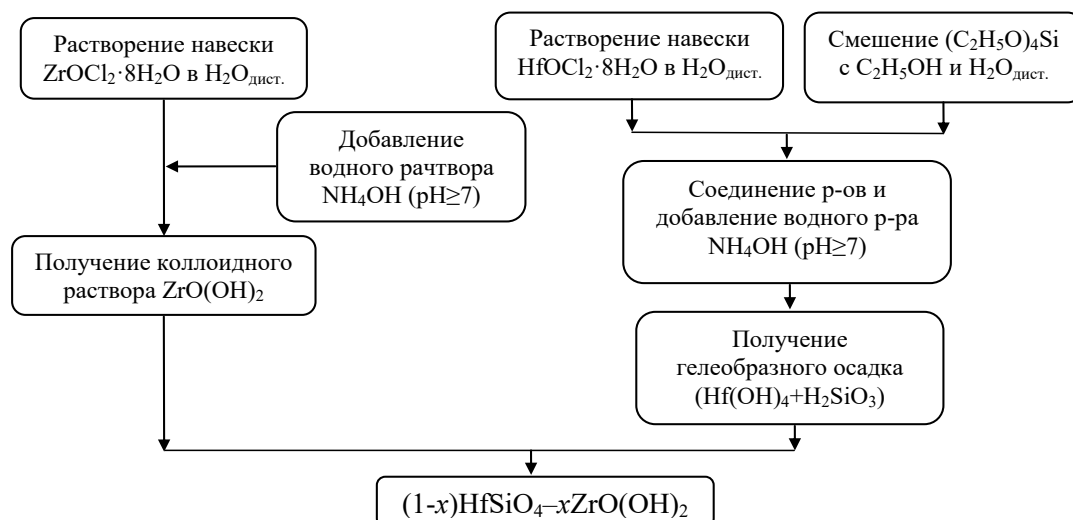


Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $((1 - x)(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{Hf(OH)}_4) - x\text{ZrO(OH)}_2$ для получения порошков-прекурсоров

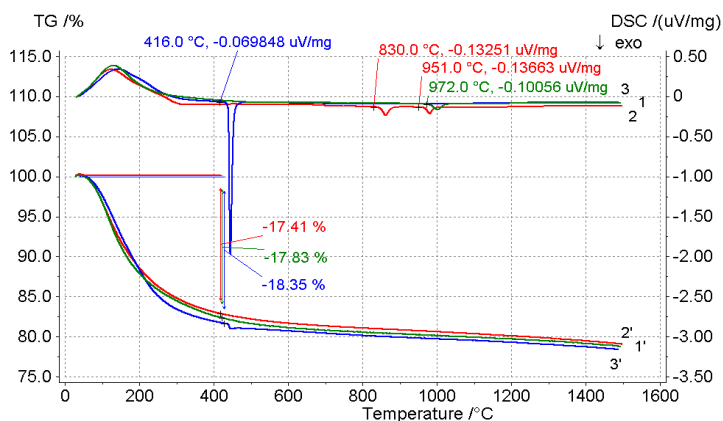


Рис. 2. Кривые ДСК: 1 (зелёная) — HfSiO_4 , 2 (красная) — $0,5\text{HfSiO}_4 - 0,5\text{ZrO}(\text{OH})_2$, 3 (синяя) — $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и соответствующие им кривые ТГ ($1'$, $2'$, $3'$)

Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ свидетельствуют о наноразмерности порошков-прекурсоров (рис. 3а).

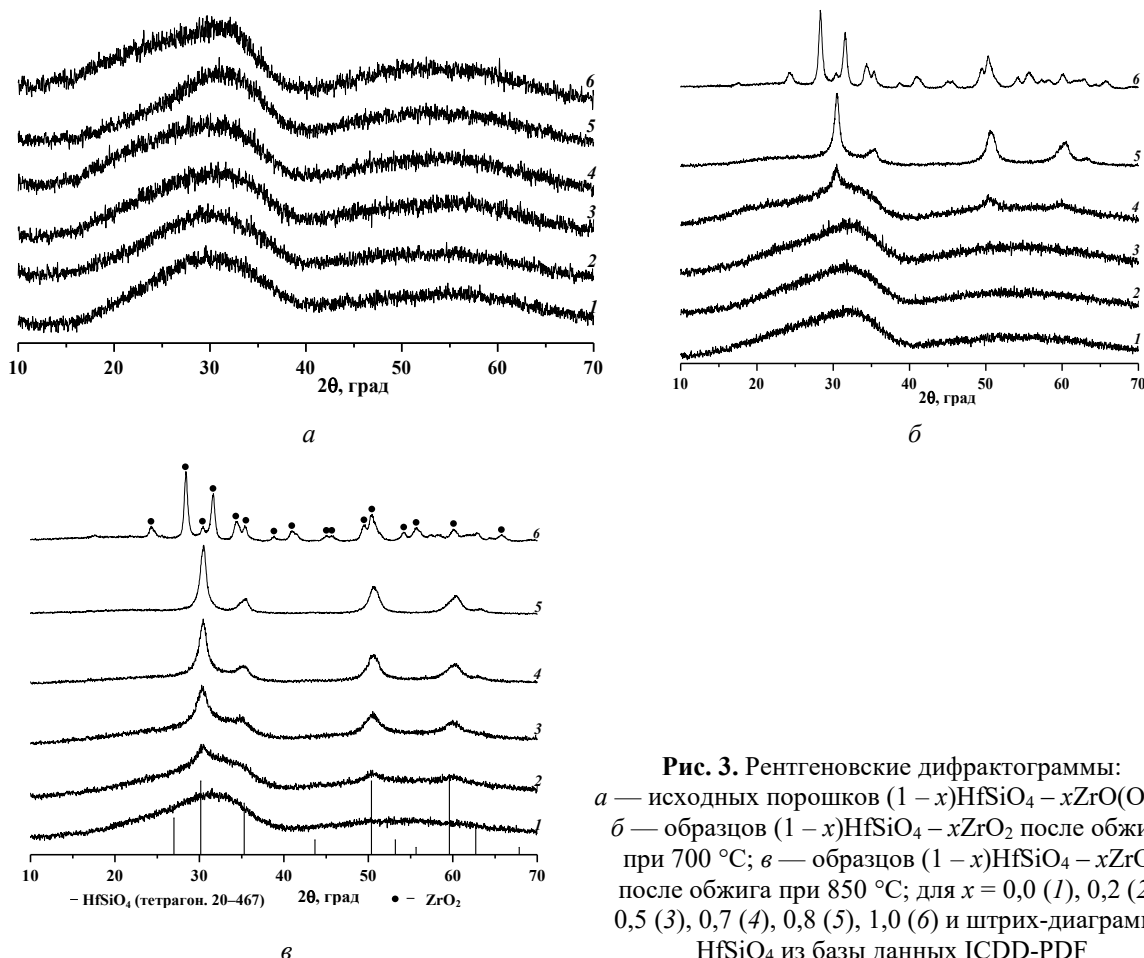


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы:
а — исходных порошков $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$;
б — образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ после обжига при 700 °С; в — образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ после обжига при 850 °С; для $x = 0,0$ (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 0,8 (5), 1,0 (6) и штрих-диаграмма HfSiO_4 из базы данных ICDD-PDF

Исходя из данных ДСК/ТГ, спрессованные наноразмерные порошки последовательно прокаливали при температуре 700 и 850 °С по 2 ч для получения обезвоженных продуктов. Результаты РФА показывают, что добавление оксида циркония способствует кристаллизации HfSiO_4 (рис. 3б, дифрактограммы 4 и 5, а также рис. 3в, дифрактограммы 3–5), в то время как оксид циркония в композициях присутствует, по-видимому, в виде рентгеноаморфного продукта, поэтому его рефлексы не отображаются на дифрактограммах (см. рис. 3в, дифрактограммы 2–5).

Полученные при температуре 850 °С высокодисперсные порошки $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в таблетки и спекали при 1000–1300 °С по 24 ч для получения керамических композитов.

Поверхность разрушения некоторых керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$, спечённых при 1300 °С, показана на рис. 4. На снимках можно отметить наличие неопределённой формы зёрен, принадлежащих, вероятно, гафнону (рис. 4а, б), и более мелких зёрен, принадлежащих оксиду циркония (рис. 4б, в).

Значения микротвёрдости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ после спекания при различных температурах приведены в таблице.

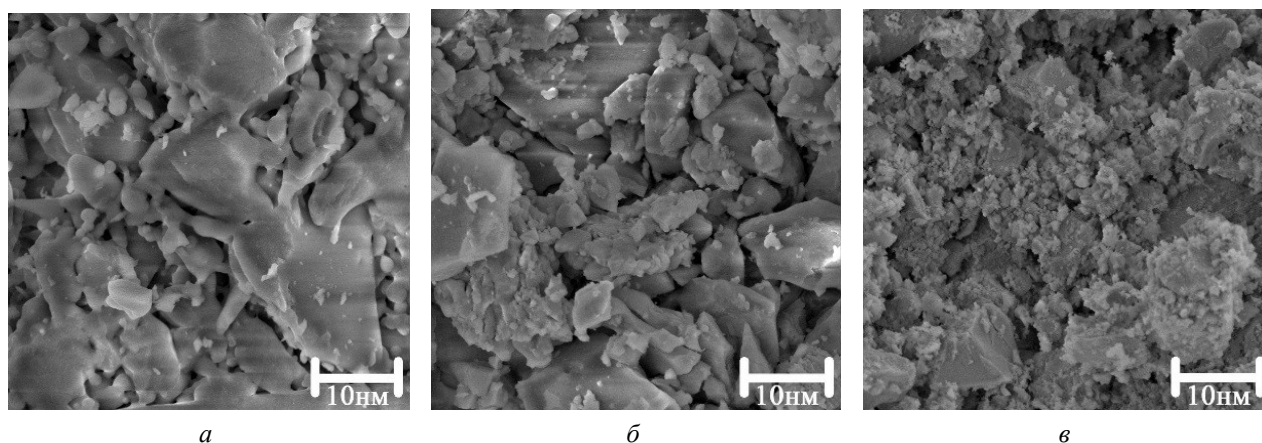


Рис. 4. Электронные снимки поверхности разрушения керамических образцов:
а — HfSiO_4 ; б — $0,5\text{HfSiO}_4 - 0,5\text{ZrO}_2$; в — ZrO_2

Микротвёрдость по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$

Состав образца	Микротвёрдость, ГПа, $\pm 0,1$		
	Температура термообработки, °С		
	1000	1200	1300
HfSiO_4	8,9	14,3	18,6
$0,8\text{HfSiO}_4 - 0,2\text{ZrO}_2$	8,4	14,1	18,1
$0,5\text{HfSiO}_4 - 0,5\text{ZrO}_2$	7,9	12,3	16,5
$0,3\text{HfSiO}_4 - 0,7\text{ZrO}_2$	6,8	10,4	15,1
$0,2\text{HfSiO}_4 - 0,8\text{ZrO}_2$	7,2	10,9	15,4
ZrO_2	7,4	11,5	16,3

Выводы

Разработанный синтез порошков-прекурсоров $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ позволил получить высокодисперсные порошки, обеспечивающие хорошее спекание керамических композитов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$. Показано, что добавление ZrO_2 способствует кристаллизации HfSiO_4 , а оксид

циркония в композициях после спекания при температуре 850 °С остается рентгеноаморфным. Величины микротвёрдости по Виккерсу показывают незначительное уменьшение с ростом концентрации ZrO_2 , но также и значительный рост с увеличением температуры спекания.

Список источников

1. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials*. 2019. Vol. 12, Iss. 16. P. 2638.
2. Burakov B. E., Ojovan M. I., Lee W. E. Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK // *Materials for Engineering*. 2011. Vol. 1. P. 197.
3. Theoretical investigations on mechanical and thermal properties of $MSiO_4$ ($M = Zr, Hf$) / H. Xiang [et al.] // *J. Mater. Res.* 2015. Vol. 30 (13). P. 2030–2039.
4. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31 (6). P. 941–976.
5. Ferriss E. D. A., Ewing R. C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // *Am. Mineral.* 2010. Vol. 95 (2–3). P. 229–241.
6. Solution properties of the system $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$: A computational and experimental study / A. Cota [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117 (19). P. 10013–10019.
7. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on $LaPO_4$ with Y_2O_3 and ZrO_2 additions / L. Mezentsева [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92 (2). P. 427–441.
8. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste / L. P. Mezentsева [et al.] // *Glass Phys. Chem.* 2019. Vol. 45 (6). P. 565–572.
9. Керамические композиты на основе наноразмерного ортофосфата лантана и их свойства / Л. П. Мезенцева [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47, № 6. С. 678–688.
10. Керамические композитные матрицы на основе системы $LaPO_4$ – ZrO_2 : Получение и свойства / Л. П. Мезенцева [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48, № 6. С. 44–51.
11. Керамические композиты на основе ортофосфата лантана и оксида алюминия: получение и свойства / Л. П. Мезенцева [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48, № 3. С. 307–324.
12. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония / В. Л. Уголков [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49, № 5. С. 522–531.
13. Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония / В. Л. Уголков [и др.] // *Новые огнеупоры*. 2023. № 9. С. 28–33.

References

1. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. *Materials*, 2019, Vol. 12, No. 16, pp. 2638.
2. Burakov B. E., Ojovan M. I., Lee W. E. Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK, *Materials for Engineering*, 2011, Vol. 1, pp. 197.
3. Xiang H., Feng Z., Li Z., Zhou Y. Theoretical investigations on mechanical and thermal properties of $MSiO_4$ ($M = Zr, Hf$). *Journal of Materials Research*, 2015, Vol. 30, No. 13, pp. 2030–2039.
4. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, Vol. 31, No. 6, pp. 941–976.
5. Ferriss E. D. A., Ewing R. C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions. *Am. Mineral.*, 2010, Vol. 95, No. 2–3, pp. 229–241.
6. Cota A., Burton B. P., Chaín P., Pavón E., Alba M. D. Solution properties of the system $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$: A computational and experimental study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, Vol. 117, No. 19, pp. 10013–10019.
7. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on $LaPO_4$ with Y_2O_3 and ZrO_2 additions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, Vol. 92, No. 2, pp. 427–441.

8. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Akatov A. A., Doil'nitsyn V. A., Pugachev K. E., Koptelova L. A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, Vol. 45, No. 6, pp. 565–572.
9. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Krivoruchko Yu. A., Lovtsova O. Yu., Koptelova L. A. Keramicheskie kompozity na osnove nanorazmernogo ortofosfata lantana i ih svojstva [Ceramic composites based on nanosized lanthanum orthophosphate and their properties]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2021, Vol. 47, No. 6, pp. 656–663. (In Russ.).
10. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Ugolkov V. L., Akatov A. A., Koptelova L. A. Keramicheskie kompozitnye matricy na osnove sistemy $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$: Poluchenie i svojstva [Ceramic matrix composites based on $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ system: Preparation and properties]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2021, Vol. 47, No. 6, pp. 664–669. (In Russ.).
11. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Ugolkov V. L., Kruchinina I. Yu., Ivanova P. I., Khamova T. V., Lubimtsev A. S. Keramicheskie kompozity na osnove ortofosfata lantana i oksida alyuminiya: Poluchenie i svojstva [Ceramic composites based on lanthanum orthophosphate and alumina: Preparation and properties]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2022, Vol. 48, No. 3, pp. 219–231. (In Russ.).
12. Ugolkov V. L., Koval'chuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P. Zol'-gel' sintez nanorazmernih poroshkov i poluchenie keramicheskikh kompozitov na osnove cirkona i oksida cirkoniya [Sol-gel synthesis of nanosized powders and obtaining ceramic composites based on zircon and zirconium oxide]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2023, Vol. 49, No. 5, pp. 503–509. (In Russ.).
13. Ugolkov V. L., Koval'chuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P. Keramicheskie kompozity na osnove zirkona i oksida zirkonia [Ceramic composites based on zircon and zirconia]. *Novye Ogneupory* [Refractories and Industrial Ceramics], 2023, No. 9, pp. 28–33. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. А. Ковальчук — студентка, старший лаборант;

А. В. Осипов — научный сотрудник;

Л. П. Мезенцева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

N. A. Kovalchuk — Student, Senior laboratory Assistant;

A. V. Osipov — Researcher;

L. P. Mezentseva — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 04.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.