свойств материала. Размер частиц при этом сокращается до нано- и субмикронных значений, а это представляет уже практический интерес, поскольку многочисленные применения в промышленности, медицине и биологии требуют нанопорошков. Кроме того результаты работы могут быть использованы при разработке новых керамических биоактивных материалов на основе осажденного ГАП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержки РФФИ (проект № 15-29-04868).

Литература

1.Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. – 205с.

2. Guelcher S.A., Hollinger J.O. An introduction to biomaterials. New York: CRC Press, 2006.

3.Darimont G.L., Gilbert B., Cloots R. Non-destructive evaluation of crystallinity and chemical composition by raman spectroscopy in hydroxyapatite-coated implants // Mater Lett. - 2003. V.58. P. 71-73.

4.J.A. Dhert, C.P.A.T. Klein, J.A. Jansen, E.A. van der Velde, R.C. Vriesde, P.M. Rozing, K. de Groot // J. Biomed. Mater. Res. – 1993. V.27. (1). P. 127.

5.H. Kim, Y. Kong, C. Bae, Y. Noh, H. Kim // Biomaterials. - 2004. V.25. P. 2919.

6.K. Cheng, W. Weng, H. Qu, P. Du, G. Shen, G. Han, J. Yang, J.M.F. Ferreira // J. Biomed. Matter. Res. Part B, Appl. Biomater. - 2004. B.69. P. 33.

7.H. Zeng, K.K. Chittur, W.R. Lacefield // Biomaterials. - 1999. V.20. P. 377.

8.Zhang S., Zeng X.T., Wang Y.S., Cheng K., Weng W. Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings // Surf Coat Technol. - 2006. V.200. P. 6350-6354.

9.Zhang S., Wang Y.S., Zeng X.T., Cheng K., Qian M., Sun D.E., et al. Evaluation of interfacial strength and residual stress of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates // Eng Fract Mech, in press.

10. Lee E.J., Lee S.H., Kim H.W., Kong Y.M., Kim H.E. Fluoridated apatite coatings on titanium obtained by electron-beam deposition // Biomaterials. – 2005. V.26. P. 3843–3851.

11. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. Исследование термической устойчивости кремнийзамещенного ГАП. // Материаловедение. – 2014. – №10. – С.53-56.

12. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП. // Материаловедение. – 2015. – №1. – С.52-56.

13. С.С. Бацанов. Структурная химия. Факты и зависимости. – М: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.

14. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения. // Вісн, СумДУ, сер.: Фізика, математика, механіка, – 2007. – №2. – С. 33–58.

Сведения об авторах

Скачков Владимир Михайлович, к.х.н., научный сотрудник, ИХТТ УрО РАН, 620990, Россия, г.Екатеринбург, Первомайская, 91, +7(343)3745314, e-mail: vms@weburg.me

Богданова Екатерина Анатольевна, к.х.н., старший научный сотрудник, ИХТТ УрО РАН, 620990, Россия, г.Екатеринбург, Первомайская, 91, +7(343)3745314, e-mail: chemi4@rambler.ru

Сабирзянов Наиль Аделевич, д.т.н., заведующий лабораторией, ИХТТ УрО РАН, 620990, Россия, г.Екатеринбург, Первомайская, 91, +7(343)3745314, e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru

УДК 544.032+ 666.3.017 doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-82-90

Искровое плазменное спекание как инновационный подход в создании наноструктурированных керамик нового поколения

В. А. Авраменко¹, Е. К. Папынов¹, О. О. Шичалин^{1, 2}, В. Ю. Майоров¹, А. С. Портнягин^{1, 2}, Т. А. Сокольницкая¹, Е. Г. Корявец²

¹Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: papynov@mail.ru

²Дальневосточный федеральный университет, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,

e-mail: papynov@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты по ИПС синтезу различного типа керамических материалов для широкого промышленного назначения. Высокое качество керамик достигается за счет оригинальности предлагаемого подхода, который основан на комбинировании ИПС технологии совместно с другими методами неорганического синтеза, например с золь-гель технологией. Предлагаемый подход позволяет на первоначальном этапе синтезировать наноструктурированные порошки неорганических материалов, последующее консолидирование которых методом ИПС обеспечивает формирование наноструктурированной керамики с уникальными физико-химическими характеристиками и свойствами. Согласно данному подходу синтезирована магнитная керамика на основе наноструктурированного гематита, обладающая исключительными магнитными (намагниченность насыщения до 10,2 эме/г) и прочностными (предел прочности до 249 МПа) характеристиками, которая востребована в электротехнике. На основе наноструктурированного волластонита получена высокопрочная (предел прочности ~172 Мпа) биокерамика обладающая бимодальной пористой структурой (размер пор 100-500 нм и 1-5 мкм), которая подобна текстуре костной ткани и перспективная для практикующей медицины. Показана перспективность применения ИПС технологии для создания высокоплотных керамических материалов для иммобилизации опасных радио-

нуклидов, в частности синтезированы цеолит-керамические матрицы с иммобилизованным цезием, которые характеризуются низкой выщелачиваемостью по цезию (до 10⁻⁷ г/см²*сут) и высокой механической прочностью (до 500 МПа). Ключевые слова: искровое плазменное спекание, магнитная керамика, иммобилизация радионуклидов, биокерамика.

Spark Plasma Sintering as Innovative Approach in Fabrication of the New Generation of Nanostructured Ceramics

V. A. Avramenko¹, E. K. Papynov¹, O. O. Shichalin^{1, 2}, V. Yu. Mayorov¹, A. S. Portnyagin^{1, 2}, T. A. Sokol'nitskaya¹, E. G. Koryavets²

¹Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, 690022, Pr. 100-let Vladivostoku, 159 ²Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690091, Sukhanova Str., 8, e-mail: papynov@mail.ru

Abstract

The work presents the results of the SPS synthesis of various types of ceramics for wide industrial applications. High quality of the ceramics has been achieved via original approach based on the combination of SPS technology together with other methods of inorganic synthesis, e.g. sol-gel technology. The suggested approach allows producing nanostructured powder of inorganic materials during the first stage. Consequent SPS consolidation ensures the formation of nanostructured ceramics with unique physic-chemical characteristics and properties. According to the suggested approach magnetic ceramics has been synthesized on the basis of nanostructured hematite, it possesses outstanding magnetic (magnetization of saturation value to 10,2 emu/g) and mechanical (mechanical strength to 249 MPa) properties which is in demand in electrical engineering. Based on nanostructured wollastonite the bioceramics of high mechanical strength with bimodal porous structure (pore sizes 100-500 nm and 1-5 μ m) imitating bone tissue texture and prospective for practical medicine has been obtained. The perspective of applying SPS for fabrication of highly-dense ceramic compounds for immobilization of radionuclides has been shown, in particular, zeolite ceramic matrices has been synthesized with immobilized cesium that are characterized by low leachability with respect to cesium (to 10^{-7} g/sm²*day) and by high mechanical strength (to 500 MPa).

Keywords: spark plasma sintering, magnetic ceramics, radionuclide immobilization, bioceramics.

Введение

Одной из задач современного материаловедения является поиск новых путей получения керамических материалов. Большой интерес исследователей в данном направлении связан с уникальными свойствами керамики, определенные сочетания которых в одном материале неизбежно формируют новые практические приложения. Однако, для получения функциональной керамики, необходимо обеспечить контроль размера зерна получаемого материала, их ориентацию в пространстве без потери возможности контроля химического и фазового состава, а также физических характеристик.

Наиболее конструктивным решением в этом случае является использование электрического тока низкого напряжения, высокой частоты и силы тока, для разогрева консолидируемого материала [1]. В таких условиях инициируются процессы переноса вещества искровой плазмой. Такой метод носит название искрового плазменного спекания (ИПС) [2]. За счет сочетания невысокого прилагаемого давления (<100 МПа) и частых коротких (порядка миллисекунд) импульсов тока высокой силы активируется зернограничная и поверхностная диффузия, приводящая к образованию перешейков между частицами исходного порошка – материал спекается [3]. Для ИПС метода характерны высокие скорости нагрева, а также малое время выдержки образца при конечной температуре консолидации, что ограничивает рост зерна и загрязнение образца материалом пресс-формы, решая тем самым очевидные проблемы при традиционных методах порошковой металлургии. Направленные импульсные токи также оказывают ориентирующее действие на магнитные моменты атомов и ионов в кристаллитах, способствуя тем самым образованию магнитной керамики [4]. Если необходимо предотвратить интенсивную пластическую деформацию зерен с целью сохранения субмикронной структуры материала, метод ИПС справляется и с такой задачей.

ИПС технология является инновационным решением, позволяющим получать материалы уникального состава и эксплуатационных свойств. Композиты на основе металлов, сильно различающихся по температуре плавления, бориды, карбиды, нитриды металлов, наноструктурированная керамика – далеко не полный список объектов, которые могут быть получены ИПС технологией. Универсальность описанного подхода, заключающаяся в возможности получения широкого класса керамик различной практической направленности, будет продемонстрирована на следующих примерах.

Магнитная керамика.

Среди множества магнитных материалов, применяемых в различных областях промышленности, науке и технике, особое место занимают керамические системы на основе оксидов железа [5]. Магнитная керамика используется в большинстве случаев в качестве альтернативы металлическим магнитам для снижения потерь энергии на перемагничивание. Такая замена возможна благодаря высокому электрическому сопротивлению оксидной керамики, в частности, ферритов (на основе маггемита, магнетита, реже гематита) и, следовательно, значительному снижению вихревых токов и связанных с ними электромагнитных потерь [6]. Однако, существует ряд трудностей в случае синтеза магнитных керамик, в частности их магнитные свойства являются структурно-чувствительными [7] и определяются не только фазовым составом композита, но и размером, формой кристаллитов, пор, а также различными неоднородностями. Таким образом, особую актуальность приобретают методы синтеза, которые не только способны эффективно снижать содержание различного рода неоднородностей, но и формировать заданную стехиометрию материала с химической и структурной гомогенностью, повышая магнитные свойства продукта. Для этих целей широко используется ИПС технология [8]. В условиях которой воздействие электромагнитного поля способствует упорядочиванию пространственного расположения магнитных моментов ионов металла в кристаллической решетке материала [9]. При этом, механическая нагрузка в ходе спекания вызывает трансформацию кристаллических нанофаз оксидов железа, переходы типа вюстит – магнетит – магемит – гематит, формируются новые магнитные фазы [10].

В этой связи нами была предпринята попытка исследовать возможность ИПС синтеза магнитной керамики на основе гематита (α-Fe₂O₃) с целью изучить и охарактеризовать поведение магнитных свойств антиферромагнетика после его электрофизической обработки. В качестве исходного порошка гематита использовали его наноструктурированную форму полученную золь-гель синтезом [11]. Идея такого подхода основывалась на возможном формировании наноструктурной керамики за счет развитой пористости исходного порошка гематита. Таким образом, в условиях высоких температур ИПС синтеза 700 – 1100 °С был синтезирован ряд образцов магнитных керамик, со следующими физико-химическими характеристиками (табл. 1)

Nº	T _c , °C	РФА	S _{уд.} (БЭТ),	Предел прочности.	M _s , эме/г	Н _с , Э	
•.=	- (;		M ² /Γ	МПа	300K	300K	
1	исходный	Hematite $(\alpha - Fe_2O_3)$	6,2	-	0,8	1260	
2	700	Hematite (α -Fe ₂ O ₃)	7,5	31	1,2	1130	
3	800	Hematite (α -Fe ₂ O ₃)	4.2	243	2.5	1070	
		Carbon (C)	2	-	2-		
4	900	Hematite (α -Fe ₂ O ₃)	0.7	249	36	990	
		Carbon (C)	0,7	219	5,0	,,,,,	
		Hematite (α -Fe ₂ O ₃)					
5	1000	Magnetite (Fe_3O_4)	0,1	249	4,8	140	
		Carbon (C)					
6	1100	Hematite $(\alpha - Fe_2O_3)$	0,1	249	10,2	60	
		Magnetite (Fe ₃ O ₄)					
		Carbon (C)					

Таблица 1. Характеристики образцов керамик, полученных ИПС спеканием наноструктурированного гематита

В ходе исследования выявлено, что температура ИПС процесса влияет на все параметры полученных образцов керамики. Высокотемпературные режимы ИПС активизируют твердофазные процессы, которые приводят к необратимым реакциям в твердом теле, в частности, способны влиять на устойчивую кристаллическую форму гематита. РФА свидетельствует о том, что кристаллическая фаза исходного α -Fe₂O₃ остается неизменной при спекании 700-900 °C (табл. 1), как и в случае более низких температур ИПС [12]. Устойчивость гематита нарушается при нагреве выше 1000 °C, при этом состав образующихся керамических композитов представляет смесь гематита и магнетита (табл. 1). Однако, отмечено наличие фазы углерода (графита) в составе образцов керамики свыше 800 °C. Появление свободного углерода в ИПС композитах зафиксировано многими исследователями ранее, и обусловлено его присутствием в составе электродов, пресс-форм, изоляционной бумаги и других комплектующих [13].

Отмечено, что при повышении температуры происходит разрушение пористой структуры материалов в виду интенсификации процессов диффузии, пластической деформации, с достижением порога ползучести и, соответственно, текучести материала. Величина удельной поверхности материалов в этом случае резко снижается с 6,2 до 0,1 м²/г. Однако происходит упрочнение синтезируемых компаундов, модуль упругости увеличивается с 31 до 249 МПа (табл. 1).

Изучено влияние температуры на морфологию поверхности и структуру объемных керамик, получаемых в токе искровой плазмы, и наглядно представлено на снимках СЭМ (рис. 1). Выявлено, что под воздействием внешнего сдавливания происходит деструкция и переориентация частиц исходного порошка, их плотная упаковка и спекание по границам контактов с образованием «перешейков» (перемычек) между спекаемыми частицами (рис. 1a, a*). Наличие внешних пор («внешняя пористость») отражено на изображении поверхностного среза образца, полученного при 900 °C (рис. 16, б*). Объем таких пор напрямую зависит от степени связанности частиц, изменения их формы, плотности упаковки друг относительно друга.



Рис. 1. Микроструктура поверхности (a, a*) и поперечного среза (б, б*) образца магнитной керамики, полученной методом ИПС при температуре 900 °C

Важным результатом данного исследования явилось установление зависимости магнитных свойств синтезированных образцов керамик от температуры ИПС процесса. На примере исследований [12] показано, что даже при низкотемпературном ИПС спекании порошка α -Fe₂O₃ (до 350 °C) магнитность образованных на его основе композитов выше и прямо пропорциональна температуре спекания. Аналогичная закономерность выявлена в ходе данного исследования. Сравнивая величины полевой намагниченности исходного антиферромагнитного гематита (0,8 emu/g) и консолидированных на его основе композитов температуре исследования. Сравнивая величины полевой намагниченности исходного антиферромагнитного гематита (0,8 emu/g) и консолидированных на его основе образцов керамик необходимо отметить, что магнитность увеличивается с ростом температуры спекания и не ограничивается значением 10 emu/g (табл. 1). Данный эффект, в большей степени, объясняется изменением кристаллической фазы исходного порошка гематита, в составе которого образуется магнетит (табл. 1), то есть формируется новая магнитная фаза Fe₃O₄– α -Fe₂O₃ ии γ -Fe₂O₃ [14]. Также к дополнительной причине следует отнести выявленный рост зерна (изменение дисперсности) исходного гематита при ИПС процессе (рис. 1), что также влияет на намагниченность системы [15]. Более детальные исследования магнитных свойств описываемых систем позволили выявить наличие «перминавар-эффекта», что описано в работе [16]

Описанные исследования однозначно указывают на большой потенциал технологии ИПС, как перспективного метода для создания магнитной керамики индивидуальных и композитных систем на основе Fe_xO_y.

Биокерамика.

Получение биокерамики было исследовано на примере синтеза моносиликатов кальция, занимающих ключевое место в классе керамических материалов. При этом исключительная химическая инертность, биологоческая активность, структурные особенности, а также коррозионная стойкость, механическая прочность, износостойкость, термостабильность, отсутствие электропроводности у синтетических силикатов позволяют отнести их к биокерамике, практическая значимость которой в современной медицине безгранична.

В наших ранних исследованиях [17] детально описан способ ИПС синтеза керамического волластонита (CaSiO₃) на примере консолидирования наноструктурированного порошка волластонита, полученного золь-гель методом [18]. Выбранный подход аналогичен выше описанному примеру синтеза магнитной керамики, где пористая структура исходного консолидируемого порошка, способна частично сохраняться после его спекания в плотный компаунд. Помимо этого, в вышеуказанной работе также был предложен способ регулирования пористой структуры CaSiO₃-композитов, получаемых в ходе ИПС синтеза, обеспечивающий формирование развитого пористого силикатного каркаса за счет использования порообразующего компонента (углеродного темплата) [17].Способ обеспечивает получение материалов с прогнозируемой пористостью от нано- до микрометров, распределение формирующихся пор по размерам лежит в определенном интервале, то есть в заранее установленном диапазоне, который соответствует размеру углеродного темплата.

Принципиально новый способ структурирования волластонитовой керамики предложен в настоящей работе. Данный способ основан на получении керамического волластонита с уникальной бипористой структурой и является усовершенствованным способом вышеописанного синтеза [17]. Однако новый подход имеет отличительную особенность, которая заключается в применении комплексного метода золь-гель и ИПС технологий, с одновременным использованием нескольких типов темплатов, например, коллоидного раствора полимерного латекса и высокодисперсного углеродного наполнителя в качестве порообразующих компонентов. Основная идея реализации способа заключается в использовании двух видов темплатирующих агентов различной природы, формы и размера, введение которых осуществляется на разных этапах двухстадийного синтеза (рис. 2). На первоначальном этапе (стадия 1), с применением золь-гель технологии осуществляется синтез композитного материала на основе гидросиликата кальция (ксонолита), содержащего полимерный латекс (органический темплат). При последующей ИПС консолидации порошка композитного материала (стадия 2а), за счет наличия латекса обеспечивается формирование наноразмерных пор ~160 нм (внутренняя пористость). Введение углеродного наполнителя (неорганический темплат) в консолидируемый порошок (стадия 2б) влияет на упаковку спекаемых частиц и позволяет развивать объем внешних пор (внешняя пористость) получаемой CaSiO₃-керамики.



Рис. 2. Общая схема двухстадийного синтеза бипористого керамического волластонита, с использованием двух типов темплатов

Данный подход дает ряд преимуществ, вопервых, позволяет предотвратить деформационное разрушение внутренней микроструктуры (внутренней пористости) волластонитовой керамики, которое происходит при высокотемпературном (800-1000 °C) ИПС синтезе. Этот факт был выявлен в нашей предыдущей работе [17], где было показано, что внутрипористая структура порошка волластонита при его ИПС консолидировании неустойчива к

механической нагрузке, и легко разрушается. Настоящий способ исключает указанную проблему. Для этого взамен упомянутого нанопористого порошка волластонита проводится ИПС консолидация промежуточного продукта его синтеза – композитного материала получаемого на стадии 1. Его формирование осуществляется золь-гель синтезом. В первую очередь, образуется гидрогель силиката кальция (CaSiO₃*H₂O) в присутствии полимерного латекса (темплата). Силикатный гель покрывает всю поверхность частиц латекса, формируя сплошную силикатную оболочку. При последующей ИПС консолидации предварительно измельченного композита (стадия 2а), его микроструктура значительно изменяется. В условиях интенсивного разогрева порошок композита активно спекается, его частицы образуют агломераты различного размера. В дополнение к этому, в структуре полученного компаунда обрзуются пористые области (поры) связанного типа, размер которых составляет свыше 1 мкм. Поры такого типа называются «внешние», они определяют «внешнюю пористость», и образуются при упаковке спекаемых частиц порошка [19]. Размер и количество данных пор определяется степенью дисперсности, связанности, формы и плотности упаковки частиц консолидируемого порошка. Помимо этого, параметры внешней пористости учитывают различные дефекты в твердом теле. На образование дефектов влияют деструктивные процессы, возникающие в условиях ИПС, которые могут быть вызваны следующими факторами: во-первых, термическим разложением спекаемого материала под воздействием высоких температур; во-вторых, деформационным напряжением при внешней механической нагрузке (прессование) на консолидируемый порошок. Несмотря на это, более важным является то, что деформированные частицы латекса не выгорают при ИПС спекании, а лишь частично карбонизуются, сохраняя занимаемый объем в спекаемом компаунде. В этом случае, удаление латексного темплата, с целью формирования внутренних пор, осуществляется прямой термоокислительной обработкой уже сформированного компаунда (кальцинация при 800 °С в атмосфере воздуха), то есть после ИПС и, соответственно, в отсутствии сил механической нагрузки. Этот факт

является определяющим при формировании «внутренней пористости», что позволяет сохранить целостность внутренней структуры керамики. Согласно данной схеме были получены следующие образцы керамик, с учетом различного содержания углеродного темплата 5 или 25 масс.% (табл. 2)

	Wollastonite-1	Wollastonite-2	Wollastonite-3
Содержание углерода, масс. %	-	5	25
Ѕуд.(БЭТ), м²/г	3	4	5,7
Предел прочности, МПа	172	117,8	72,5

Таблица 2. Характеристики образцов керамического волластонита полученные золь-гель

В целом результаты низкотемпературной адсорбции газа (БЭТ) и ртутной порометрии указывают на положительную динамику роста величин удельной поверхности (табл. 1) и пористого объема в образцах керамики (рис. 3а), полученных после удаления латексного и углеродного темплатов. В зависимости от содержания последнего 5 или 25 масс.%, объем внешних пор увеличивается более чем в 2 и 3 раза соответственно (рис. 3а). При этом формируется материал с различным распределением пор по размерам, в том числе бимодального типа. На дифференциальной зависимости интрузии ртути (рис. 36, кривая 3) видно, что интрузионная кривая, соответствующая 25 масс.% добавки углеродного темплата и 1-500 мкм, образованные углеродным наполнителем.



Рис.3. Дифференциальная зависимость интрузии ртути, в образцы керамического волластонита полученные методом ИПС: (1)- без углеродного темплата (образец, Wollastonite-1), (2)- 5 масс. % углеродного темплата (образец, Wollastonite-2), (3)- 25 масс. % углеродного темплата (образец, Wollastonite-3).

Наличие данного типа пор в полученной керамике отражено на СЭМ изображениях на примере образца содержащего 25 масс. % углеродной добавки (рис. 4). Отмечено наличие крупных пор, более 1 мкм (а) и наноразмерных пор (б).



Рис. 4. СЭМ изображения образца керамического волластонита консолидированного методом ИПС после удаления латексного и углеродного (25 масс. %) темплатов методом термоокислительной обработки при 800 °С. (образец, Wollastonite-3)

В дополнение к рассмотренному, необходимо отметить, что качество керамики любого типа, помимо структурных характеристик, определяется параметрами прочности. Предлагаемый в настоящей работе способ обеспечивает получение волластонитовой керамики с уникальным набором структурных и прочностных характеристик – бипористая структура (с нано- и микрометровыми размерами пор) высокой конструкционной прочности, предел прочности от 72,5 до 172 МПа (табл. 2). Бипористая структура представленных CaSiO₃ керамических материалов подобна текстуре костной ткани и способна выполнять ее основные функции, в том числе за счет инертности, устойчивости и прочности волластонита. Полученный керамический волластонит соответствует требованиям класса биокерамических материалов [20] и является перспективным решением для медицинской практики.

Ядерная керамика

Конструктивным подходом при безопасном обращении с радиоактивными отходами (РАО) является метод иммобилизации радионуклидов в твердые матрицы различного типа: цементные, полимерные (в том числе и битумные), стеклообразующие и керамические [21]. К наиболее надежным по скорости выщелачивания радионуклидов, относятся стеклообразующие и керамические матрицы. При этом с точки зрения долговременной экологической безопасности, керамика является более востребованной ввиду высокой химической устойчивости и термической стабильности [22]. Ее активно применяют для прочной иммобилизации таких радионуклидов как ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr и ²³⁵U. Такая радиоизотопная продукция в виде источников α -, β -, γ - излучения, а также ядерного топлива является основой атомной промышленности [23].

В работе рассмотрена возможность ИПС синтеза ядерной керамики на основе природного клиноптилолита (цеолита), содержащего ионы цезия. Показано, что полученные цеолит-керамические компаунды цилиндрической формы (рис. 5) являются высокоплотными и конструкционно прочными матрицами, в том числе после гидролитического воздействия на них (табл. 3).



Рис.5. Образцы керамических материалов на основе цеолита, полученные ИПС синтезом при температуре от 700 до 1100 °C (шаг 100 °C)

Таблица	3. 2	Характеристики	керамических	образцов	синтезированни	ых методом	ИПС
		1	при различных	к температ	rypax		

1 1					
T, °C	700	800	900	1000	1100
S _{уд} (БЭТ), м ² /г	17,6	12,6	1,4	0,1	0,1
$\rho_{\kappa a \kappa}$, г/см ³	1,377	1,420	2,035	2,429	2,429
Механическая прочность (предел прочности),					
МПа	22 (6)	27 (8)	123 (43)	503 (366)	489 (313)
До (После) выщелачивания				. ,	

Согласно выявленным оптимальным условиям ИПС синтеза алюмосиликатной керамики в зависимости от требуемых характеристик установлено, что в области невысоких температур (в пределах 700-800 °C) происходит равномерное спекание порошка цеолита по границам контактов частиц, при этом сохраняется их форма и размер (рис. 6а, б). В этом случае керамика имеет пористую структуру «внутреннего» и «внешнего» типа за счет естественных пор цеолита и пор при межчастичном взаимодействии и упаковке частиц, удельная поверхность составляет более 10 м²/г (табл. 3). Выявлено, что высокотемпературная ИПС обработка (свыше 800 °C) приводит к разрушению пористой структурь из-за роста частиц, их деструкции и сплавления. Образуется компаунд монолитной структуры (рис. 6в), механическая прочность которого (предел прочности на сжатие) ~ 500 МПа (табл. 3).

В работе проведена оценка скорости выщелачивания ионов цезия из исследуемых образцов (рис. 7). Показано, что керамические компаунды высокотемпературного ИПС синтеза, характеризуются высокой прочностью связывания ионов цезия, по сравнению с порошком исходного материала и низкотемпературной керамикой. Десорбция цезия из объема таких образцов минимальна (рис. 7).



Рис.6. СЭМ-изображения исходного порошка цеолита (а) и образцов керамики, полученных Методом ИПС при 800 °С (б) и 900 °С (в), давление при спекании 24.5 МПа



Рис.7. Скорость выщелачивания ионов цезия из керамических матриц, полученных ИПС синтезом при различных температурах

Необходимо обратить внимание на то, что описанный подход обеспечивает получение изделий высокого качества (керамических матриц), что достигается за счет, во-первых, низкой температуры спекания (~1000 °C) и минимального времени цикла изготовления (<5 мин) в условиях механической нагрузки до 25 МПа; во-вторых, не требует

дополнительных стадий предподготовки сырья (фракционирование, введение пластификаторов, термические и химические обработки и др.); в-третьих, достигается равномерное распределения радиоактивных компонентов в структуре образующейся керамической матрицы, за счет использования алюмосиликатного сырья (цеолитов) для ее создания, которые обладают однородной пористой структурой и, соответственно, высокой долей свободного объема; в четвертых, также возможно получение готовой продукции в виде капсулы с заданными типоразмерами от 1,0 до 100,0 мм; в пятых, применение уплотненной стекломассы, обладающей аномально низкими скоростями выщелачивания ¹³⁷Сs водой (<10⁻⁶-10⁻⁷ г/см²*сут), высокой конструкционной прочностью (модуль упругости~500 МПа) и массовой доли цезия ~20%.

Таким образом, очевидно, что применение технологии искрового плазменного спекания в высокотемпературных режимах, может быть рекомендовано для консолидирования порошковых материалов, содержащих опасные радионуклиды (например, отработанные сорбенты, насыщенные радиоактивным цезием), в твердые компаунды, которые пригодны для длительного и безопасного хранения. В дополнение к этому, еще более перспективным является получение источников ионизирующего излучения содержащих в качестве активной основы (наполнения) цеолитовую стеклокерамику с иммобилизованными радионуклидами с точной дозировкой по удельной активности.

Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00135) (часть «ядерная керамика»), а также, при поддержке РФФИ (грант №14-03-00096) (часть «магнитная керамика»).

Литература

1.Roberto Orru, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Alberto Cincotti, Giacomo Cao. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted Sintering // Materials Science and Engineering R, 63, 127–287(2009)

2. Tokita M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology. // J Soc Pow Tech Jay 30, 790-794 (1993)

3.Zuhair A. Munir, Dat V. Quach. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process // J. Am. Ceram. Soc., 94 (1), 1–19 (2011)

4.Nanoscale Magnetic Materials and Applications / edited by J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleisch, D.J. Sellmyer. – 2009. – Springer US. ISBN: 978-0-387-85598-1, DOI 10.1007/978-0-387-85600-1. – p.719

5.K. H. J. Buschow, F. R. de Boer. Physics of Magnetism and Magnetic Materials – 2003 – Springer US ISBN: 978-1-4757-0567-610.1007/b100503 – p. 182

6.Modern techniques for characterizing magnetic materials / edited by Yimei Zhu. – 2005. -Springer US. – ISBN: 978-1-4020-8007-4. DOI. 10.1007/b101202 – p.583

7. Nanostructured Magnetic Materials and their Applications. Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. / edited by Bekir

Aktaş, Lenar R. Tagirov, Faik Mikailov – 2004 – Springer Netherlands ISBN: 978-1-4020-2004-9 DOI 10.1007/978-1-4020-2200-5 – p.443 8. Chunlong Fei, Yue Zhang, Zhi Yang, Yong Liu, Rui Xiong, Jing Shi. Xuefeng Ruan. Synthesis and magnetic properties of hard

magnetic (CoFe2O4)-soft magnetic (Fe3O4) nano-composite ceramics by SPS technology // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323, 1811-1816(2011)

9.W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity // Materials Science and Engineering A, 394, 132–138(2005)

10. Zhoungwu Wang, S.K. Saxena. Pressure induced phase transformations in nanocrystaline maghemite (γ -Fe2O3) // Solid State Communications, 123, 195-200(2002)

11. Папынов Е.К., Ткаченко И.А., Майоров В.Ю., Квач А.А., Кучма А.С., Портнягин А.С., Драньков А.Н., Шичалин О.О., Кайдалова Т.А., Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А. Темплатный синтез пористых оксидов железа с магнитными и каталитическими свойствами // Фундаментальные исследования. 2014. №11(ч.4). С. 816-821.

12. Saravanan P., Hsu Jen-Hwa, Sivaprahasam D., Kamat S.V.. Structural and magnetic properties of γ -Fe2O3 nanostructured compacts processed by spark plasma sintering // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 346, 175–177(2013)

13. Anthony Bertrand, Julie Carreaud, Gaëlle Delaizir, Jean-René Duclere, Maggy Colas, Julie Cornette, Marion Vandenhende, Vincent Couderc, Philippe Thomas. A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) // J. Am. Ceram. Soc., 97 (1) 163–172 (2013) doi: 10.1111/jace.12657

14. Goss C.J., Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the system Fe3O4 $-\gamma$ -Fe2O3, and their relationship to structure // Physics and Chemistry of Minerals, 16, 164–171(1988)

15. Berkowitz AE, Schuele W J, Flanders PJ // J Appl Phys, 39, 1261-1263(1968)

16. Papynov E.K., Tkachenko I.A., Portnyagin A.S., Modin E.B., Avramenko V. A. Fabrication of magnetic ceramic materials based on nanostructured hematite powder by Spark Plasma Sintering // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 11(9), 5864-5870 (2016)

17. Papynov E.K., Mayorov V.Yu., Portnyagin A.S., Shichalin O.O., Kobylyakov S.P., Kaidalova T.A., Nepomnyashiy A.V., Sokol'nitskaya T.A., Zub Yu.L., Avramenko V.A.. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering // Ceramics International, 41(1, Part B), 1171–1176 (2015)

 18. Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Модин Е.Б., Каплун Е.В., Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А. Темплатный синтез пористых моносиликатов кальция с использованием силоксан-акрилатных эмульсий // Фундаментальные исследования. 2015.
№12. С. 505-510

19. Long L.H., Chen L.D., Bai S.Q., Chang J., Lin K.L., Preparation of dense β -CaSiO3 ceramic with high mechanical strength and Hap formation ability in simulated body fluid // J. Eur. Ceram. Soc., 26, 1701-1706(2006)

20. Maryasev I.G., Mikhailovskaya L.M., Bocharov L.D., Chaika E.F., Tereshchenko D.A., Platonov A.A., Platonova G.R., Pores: their classification and role in actual refractory material structures // Refract. Ind. Ceram. 52, 202-211(2011)

21. Булатов В.И., Калюжная Т.А., Кузубова Л.И., Лаврик О.Л. Радиоактивные отходы: экологические проблемы и управление: библиогр. обзор в 3 ч. Ч. 2. Хранение радиоактивных отходов. Н., 1998. – 229 с.

22. Trocellier P., Delmas R. Chemical durability of zircon // Nucl Instr and Met in Phys Res Bull, 181, 408-412 (2001)

23. Жиганов А.И., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива – Томск: STT, 2002. -328 с.

Сведения об авторах

Авраменко Валентин Александрович, д.х.н., член-корр. РАН, зав.отделом, Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, +7(423)2215286, avramenko1@yandex.ru;

Папынов Евгений Константинович, к.х.н., ст.н.с., Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, +7(423)2215286, Papynov@mail.ru;

Шичалин Олег Олегович, инженер, Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, +7(423)2215286, oleg shich@mail.ru;

Майоров Виталий Юрьевич, к.х.н., н.с., Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, +7(423)2215286, 024205@inbox.ru;

Портнягин Арсений Сергеевич, м.н.с., Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, +7(423)2215286, arsuha@gmail.com;

Сокольницкая Татьяна Аркадьевна, к.х.н., н.с., Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, +7(423)2215286, ttt@ich.dvo.ru;

Корявец Евгений Геннадьевич, главный специалист, Дальневосточный федеральный университет, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,+7(902)556-47-21, keg@mail.ru

УДК 621.78 doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-90-94

Многокомпонентное диффузионное упрочнение поверхности сталей бором совместно с хромом, вольфрамом и титаном

А. М. Гурьев^{1*}, С. Г. Иванов¹, М. А. Гурьев¹, Б. Д. Лыгденов², Мэй Шунчи³ ¹Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия, 656038, Алтайский край, тел.+7 (3852) 29-07-06 пр. Ленина, д.46, *e-mail: gurievam@mail.ru ² Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, 670013, ул. Ключевская 40в, Россия, e-mail: lygdenov59@mail.ru ³Уханьский текстильный университет, Ухань, Китай, e-mail: 1533876320@qq.com