

УДК 669.2

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА ГАДОЛИНИЯ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК

**Л.В. Мякишева, В.С. Панов, В.Ю. Лопатин, И.А. Власовец**

*Национальный исследовательский технологический университет, «МИСиС»,  
г. Москва*



Проведены исследования по получению высокодисперсных порошков гидроксида гадолиния и определению их физико-химических характеристик.

**Ключевые слова:** гидроксид гадолиния, осадитель, концентрация, гранулометрический состав, метагидроксид гадолиния, дегидратация, хроматический эффект.

**Key words:** gadolinium hydroxide, gadolinium metahydroxide, precipitator, concentration, grain-size composition, dehydration, chromatic effect.

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом потребления электроэнергии и истощения природных ресурсов широкое применение ядерной энергетики как альтернативы другим источникам энергии представляет собой неизбежный и целесообразный путь энергообеспечения мировой экономики как в настоящее время, так и в ближайшем обозримом будущем. Так Федеральная программа развития ядерной энергетики России предусматривает к 2020 г. достижение выработки на АЭС в общем объеме генерации электроэнергии в стране до 22–25%, а к 2030 г. соответственно 25–27%. Однако достижение указанной выработки электроэнергии на АЭС невозможно без увеличения достигнутого на данное время уровня выгорания ядерного топлива.

В настоящее время ведется большое количество работ по совершенствованию технологии производства твэлов для обеспечения надежной работы в условиях повышенных выгораний. Повышенное выгорание (80–100 МВт·сут/кг U) достигается введением выгорающего поглотителя нейтронов, в частности  $Gd_2O_3$ , позволяющего повысить безопасность реактора, увеличить загрузку топлива в реактор, а также улучшить ресурсные характеристики твэлов [1].

Важнейшей характеристикой топливных таблеток на основе  $UO_2$  является равномерность распределения составляющих их компонентов. Существующая технология изготовления позволяет добиться гомогенного распределения гадолиния по топливной таблетке, что приводит к образованию однородной пористой структуры, способствует уменьшению максимального размера пор и образованию одно-

родных размеров зерен, причем средний размер зерна в образцах, легированных  $Gd_2O_3$ , составляет 1–2 мкм по сравнению с образцами, легированными оксидами ниобия, железа и алюминия, где средний размер зерна изменяется от 8,0 до 25 мкм [2].

Однако для более равномерного распределения по объему смеси вводимого в нее компонента необходимо при прочих равных условиях повысить дисперсность частиц компонента, тем самым увеличив его количество. Использование порошка  $Gd_2O_3$  с размером частиц после размолта примерно в два раза меньше, чем у стандартного порошка  $Gd_2O_3$  позволило значительно улучшить качество уран-гадолиниевых таблеток: уменьшить максимальный размер пор в поле шлифа, улучшить фазовый состав таблеток, в частности, увеличить содержание твердого раствора  $UO_2 - Gd_2O_3$ , оцениваемое по его доле в площади поля шлифа, уменьшить максимальный размер непрореагировавших частиц  $Gd_2O_3$  и  $UO_2$ , а также повысить прочность таблеток [1, 3].

Учитывая вышесказанное, представляет интерес применение для легирования диоксида урана высокодисперсного (в идеале – нанодисперсного) порошка гидроксида гадолиния, полученного методом химического осаждения (химического диспергирования) из предельно разбавленных хлоридных растворов [4]. Предварительными опытами было установлено, что при таком осаждении получается порошок со значительно большей удельной поверхностью по сравнению с  $Gd_2O_3$ . Для сравнения: удельная поверхность  $Gd_2O_3$  составляет 1,2 м<sup>2</sup>/г, а  $Gd(OH)_3$  – 12,0–16,0 м<sup>2</sup>/г.

Целью данной работы является получение порошков гидроксида гадолиния требуемой дисперсности путем управления характеристиками процесса осаждения: изучение влияния природы и концентрации кислот и осадителя, температуры, времени осаждения и т.д., а также исследование физико-химических свойств полученных гидроксидов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для синтеза образцов гидроксида гадолиния использовали  $Gd_2O_3$  марки ГДО-Ж (ТУ 48-4-524-90), 5%-ный раствор соляной кислоты марки ОСЧ) и 10%-ый раствор  $NH_3$  марки ОСЧ (ГОСТ 24147-80).

В качестве исследуемых материалов использовали порошки гидроксида гадолиния, полученные осаждением из хлоридных растворов гадолиния раствором  $NH_3$  марки ОСЧ (ГОСТ 24147-80).

Свойства исходных веществ и полученных соединений гадолиния изучали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового, термогравиметрического и химического анализов.

Удельную поверхность  $S_{уд}$  исходного оксида и полученных порошков гидроксида гадолиния определяли с помощью анализатора удельной поверхности и пористости NOVA 1200e (США) по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

Погрешность измерений удельной поверхности составляет 3%, диапазон измеряемых площадей от 0,01 до 2000 м<sup>2</sup>/г. Используя величины удельной поверхности порошков  $S_{уд}$  средний размер частиц в агломератах определяли по формуле

$$D_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}, \quad (1)$$

где  $S$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/кг;  $\rho$  – плотность материала, кг/м<sup>3</sup>.

Для определения гранулометрического состава порошков использовали анализаторы Micro Sizer 201C с ультразвуковым диспергатором БПП SP 306 и Analysette 22 Microtec Plus.

Насыпную плотность определяли по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 19440-94.

Рентгенофазовый анализ исходных оксидов и полученных осадков гидроксида гадолиния проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 в медном излучении ( $K\alpha$ ) в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от 10 до 87°.

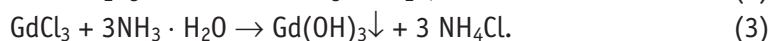
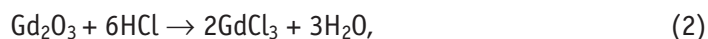
Термогравиметрический анализ выполняли на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере He, навеска ~ 0,25 г, скорость нагревания – 20,0 К/мин с одновременным определением состава выделяющихся в процессе нагревания образцов газов на приборе Balzers MID.

Содержание примесей определяли методами атомной абсорбции и эмиссионно-спектрального анализа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для растворения оксида гадолиния использовали раствор соляной кислоты. В качестве критерия выбора кислоты, используемой для получения соответствующей соли гадолиния, как было показано ранее, взято значение дисперсности конечного продукта –  $Gd(OH)_3$ , осажденного из растворов исследуемых кислот.

При использовании соляной кислоты протекающие процессы описываются уравнениями реакций



Установлено, что с увеличением концентрации HCl от 1,5 до 6 моль/л продолжительность растворения оксида гадолиния сокращается примерно в пять раз, но при этом содержание хлорид-иона в порошке  $Gd(OH)_3$  возрастает с 0,02 до 0,04% масс. Причиной этого является образование малорастворимых основных солей состава  $Gd(OH)_xCl_{(3-x)}$ , где хлорид-ионы удерживаются в осажденном веществе за счет не адсорбционных, а химических сил, сопоставимых по энергии связи со связью  $Э^{3+}-OH^-$ .

Минимизировать содержание примесей основных солей можно осаждением гидроксида гадолиния только из очень разбавленных растворов, что способствует также увеличению дисперсности порошка и его химической однородности.

Осаждение проводили при pH 6,5–7 из растворов, нагретых до 85°C при непрерывном перемешивании; далее полученный осадок промывали водой и сушили при 40 – 50°C до постоянной массы с целью предотвращения образования спекшихся конгломератов.

Согласно предварительным исследованиям, концентрация осадителя – раствора  $NH_3$  значительно влияет на морфологию и размеры частиц гидроксида гадолиния. Для определения влияния концентрации этого раствора на остаточное содержание хлорид-иона и на дисперсность порошков были проведены опыты по осаждению  $Gd(OH)_3$  из максимально разбавленных растворов хлорида гадолиния 5,0; 10,0 и 25,0% масс. раствором  $NH_3$ . Полученные результаты показали, что с увеличением концентрации раствора аммиака насыпная плотность порошков гидроксида гадолиния возрастает с 0,92 до 1,10 г/см<sup>3</sup> при использовании 25%-го раствора  $NH_3$ . Максимальное значение удельной поверхности достигается при 10%-ой концентрации осадителя и составляет 15,6 м<sup>2</sup>/г, минимальное – 11,0 м<sup>2</sup>/г при осаждении 25%  $NH_3$ . Электронная микрофотография порошка гидроксида гадолиния, полученная при осаждении 10%-ым раствором  $NH_3$ , приведена на рис. 1.

Как видно из рис. 2 и 3, наиболее высокодисперсные частицы, основная масса которых представляет собой равноосные и сферические тела размером от 0,5 до 5 мкм, получают при использовании 5–10 %-го раствора аммиака, тогда как повы-

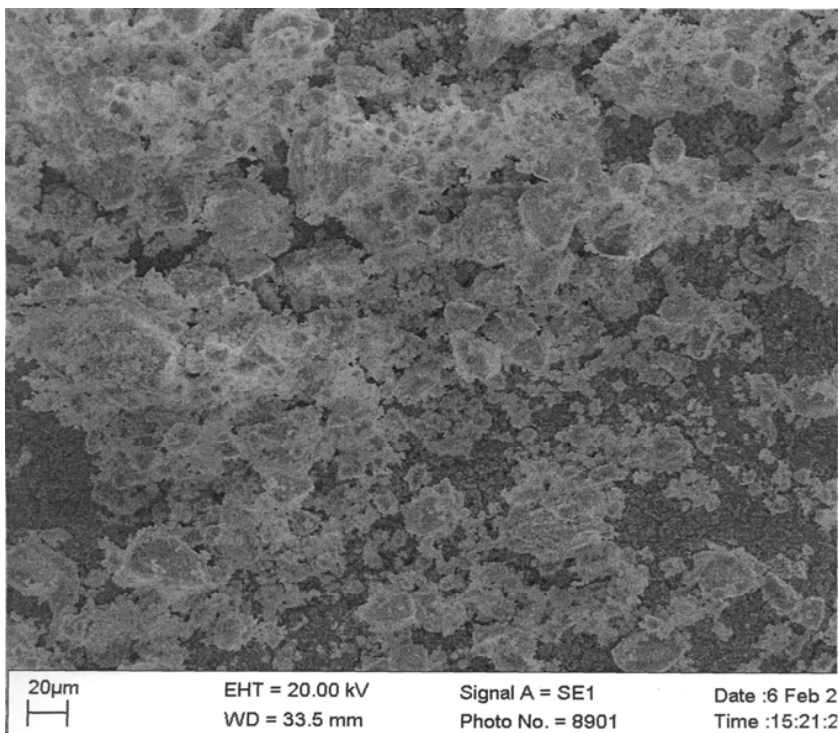


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение порошка гидроксида гадолиния, осажденного из хлоридного раствора 10%-ым раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  шение концентрации  $\text{NH}_3$  до 25% приводит к осаждению, в основном, более крупных частиц и агломератов аморфного  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  размером 20–80 мкм.

Для сравнения свойств полученных образцов для исследований выбраны порошки, осажденные 10 и 25%-ым раствором аммиака из хлоридных растворов гадолиния при температуре 80 С, рН раствора ~ 7 и постоянном перемешивании (скорость вращения мешалки ~ 500 об/мин).

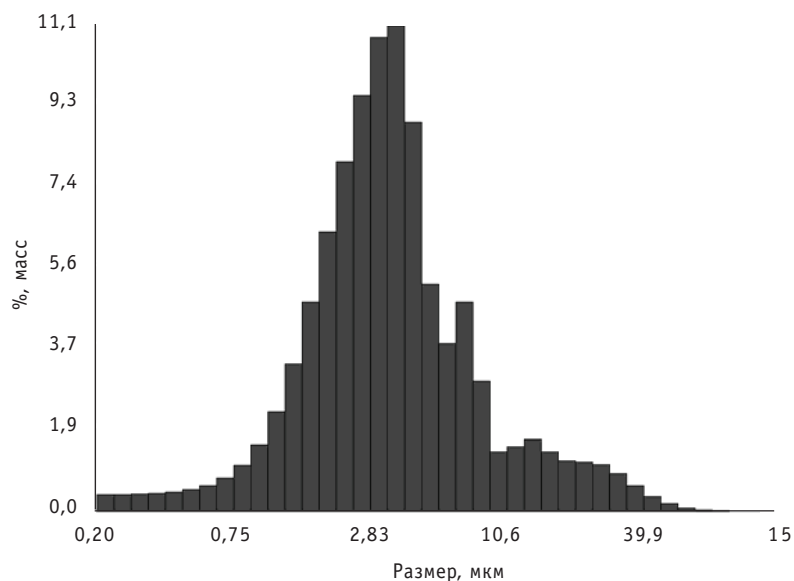


Рис. 2. Распределение по размерам частиц  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ , осажденных 10%-ым раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

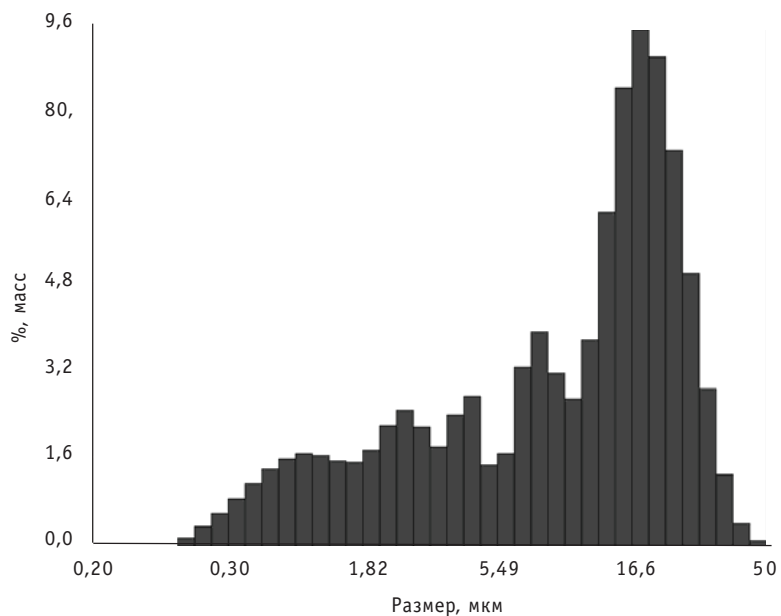


Рис. 3. Распределение по размерам частиц  $Gd(OH)_3$ , осажденных 25%-ым раствором  $NH_3 \cdot H_2O$

Проведенный рентгенофазовый анализ указанных образцов показал различие в их структурах (рис. 4 а, б).

Как видно из рентгенограммы (рис.4 а), основная масса гидроксида гадолиния, осажденного 25%-ым раствором  $NH_3$ , представляет собой рентгеноаморфное ве-

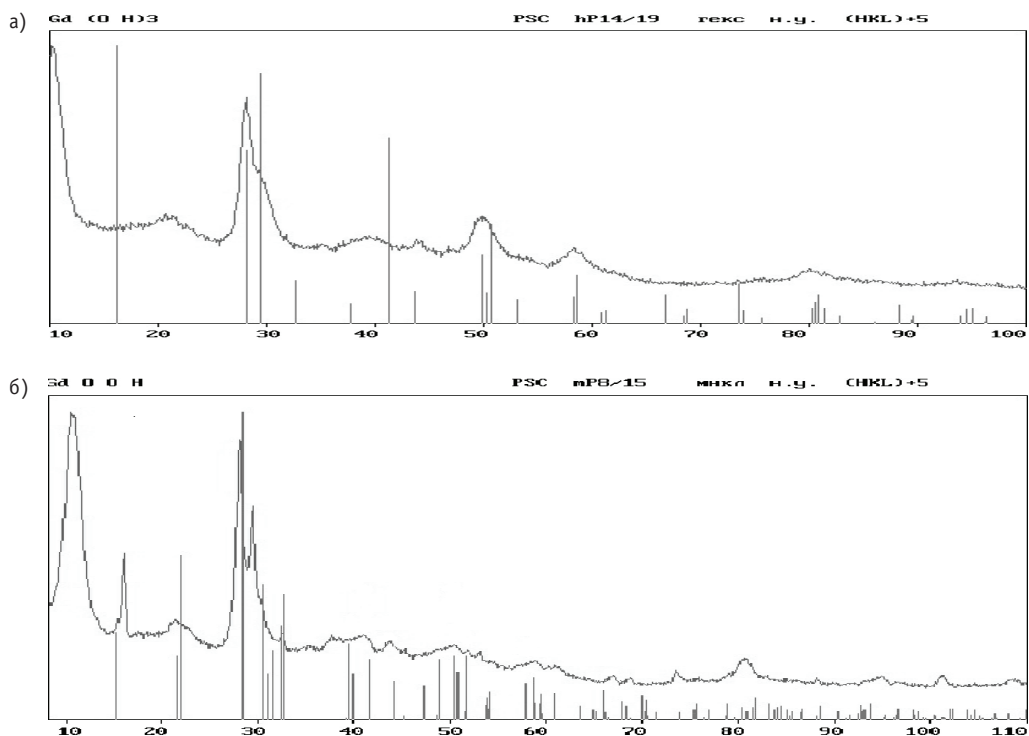


Рис. 4. Рентгенограммы образцов гидроксида гадолиния, полученных осаждением раствором  $NH_3 \cdot H_2O$ : а) 25%-ым раствором; б) 10%-ым раствором

щество с неравносными искажениями пиков. Кроме того, в образцах идентифицируется фаза состава  $GdOOH \cdot H_2O$  (следы), однако самое сильное малоугловое отражение ( $2\theta = 10^\circ$ ) идентифицировать не удалось. При осаждении гидроксида гадолиния 10%-ым раствором  $NH_3$  данные рентгенофазового анализа (рис.4 б) указывают на образование, в основном, фазы состава  $GdOOH \cdot H_2O$ . Кроме того, как и в предыдущем случае, самое сильное малоугловое отражение не идентифицируется.

Таким образом, данные рентгенофазового анализа также подтверждают зависимость структуры полученных порошков гидроксида гадолиния от условий осаждения.

Известно, что классическими формами существования рентгеноаморфных гидроксидов РЗЭ являются близкие по энергии структуры димерных соединений, формирующихся в гелевой фазе – ортоформа  $Ln(OH)_3$  и метаформа  $LnOOH$ ; соответственно для гадолиния –  $Gd(OH)_3$  и  $GdOOH$  [5]. В зависимости от условий синтеза образуются гидратированные формы мета- и ортогидроксида гадолиния, причем степень их гидратации зависит от термодинамически выгодной структуры, т.е. от затраты энергии на их гидратацию.

По мнению авторов [5], образование метагидроксида гадолиния приводит к искажению линейной структуры  $GdOOH$  и изменению длин связей O–H.

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что изменение условий синтеза гидроксида гадолиния приводит к изменению его структуры, что частично подтверждается вышеприведенным РФ-анализом образцов.

Данные термогравиметрического анализа исследуемых порошков (рис. 5) показали, что разложение гидроксида гадолиния протекает в две стадии: в интервале температур 90 – 180 С образец теряет 8% своей массы, что соответствует удалению одного моля  $H_2O$ ; в интервале 180–550 °С образец теряет еще 5% массы, что соответствует удалению еще 0,5 моля  $H_2O$ .

Изменение массы образца, %

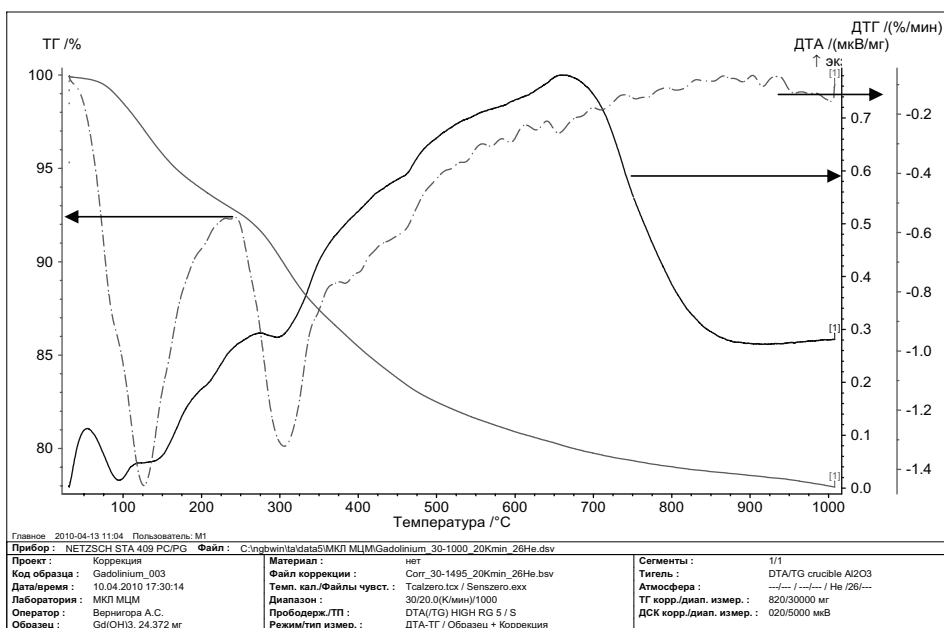
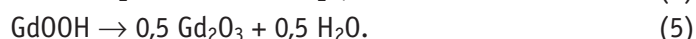
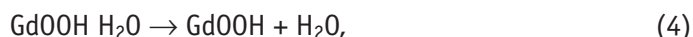


Рис. 5. Термограмма образца гидроксида гадолиния (скорость нагревания 20°С/мин)

Анализ гравиметрической кривой потери массы образца позволяет предположить следующий механизм дегитратации гидроксида гадолиния: вначале метагидроксид гадолиния  $GdOOH \cdot H_2O$ , теряя при нагревании до  $180^\circ C$  1 моль  $H_2O$ , дает линейную структуру  $GdOOH$ , которая при дальнейшем нагревании, теряя еще 0,5 моля  $H_2O$ , образует конечный продукт, соответствующий по массе оксиду гадолиния  $Gd_2O_3$ , что также подтверждено рентгенофазовым анализом. В соответствии с вышеизложенным, дегитратацию гидроксида гадолиния можно представить следующими уравнениями:



Параллельное исследование состава газовой фазы подтвердило потерю массы образца за счет выделения воды, а также выявило наличие небольших количеств в газовой фазе кислорода, азота и хлороводорода.

Обращает на себя внимание выявленное нами свойство образцов гидроксида гадолиния изменять окраску от белой до розовой или розово-фиолетовой при изменении условий термической обработки – сушки осадков гидроксида гадолиния. Учитывая, что высушенные при температуре  $90^\circ C$  осадки образуют большое количество трудно размалываемых спекшихся конгломератов, сушку проводили при ступенчатом подъеме температуры с выдержкой 60 минут для каждой из температур: 40, 60 и  $90^\circ C$ .

Хроматический эффект для гидроксидов иттрия, гадолиния и циркония описан в работе [6], авторы которой наблюдали не всегда воспроизводимое изменение окраски синтезированных гелей указанных гидроксидов от желто-зеленой до красно-голубой. Как правило, окраска гидроксидов РЗЭ в ряду лантаноидов закономерно меняется в соответствии со стабилизацией 4f-электронной конфигурации. Этот процесс происходит под действием незначительного возмущения – изменения pH, ионной силы, солевого состава, механического и термического воздействий, и объясняется наличием стабильных и метастабильных полимеризованных структур, имеющих разные длины волн поглощения в ультрафиолетовой или видимой области спектра.

Результаты химического анализа (табл.1) дают основание заключить, что концентрация примесей в полученных порошках гидроксида гадолиния незначительно отличается от содержания примесей в исходном  $Gd_2O_3$ .

Таблица 1

**Содержание примесей  
в порошках  $Gd_2O_3$  и  $Gd(OH)_3$**

Примесь	Содержание, $10^{-2}$ масс. %	
	$Gd_2O_3$	$Gd(OH)_3$
Ca	0,07	0,09
Fe	0,09	<0,10
Cu	0,01	<0,01
Si	0,9	<1,00
Cl-ион	2,0	2,00

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- Методом химического диспергирования получены тонкодисперсные порошки гидроксида гадолиния.

- Изучено влияние различных факторов на характеристики порошка: дисперсности, морфологии и химического состава.

Оптимальные результаты получены при использовании разбавленных хлоридных растворов гадолиния и 5–10% масс.% раствора  $\text{NH}_3$ .

- Методами рентгенофазового и гравиметрического анализов установлены условия образования аморфного гидроксида гадолиния и его стабилизация переходом в моногидрат метагидроксида гадолиния, который при гидратации в две стадии образует кристаллический оксид гадолиния.

- Подтвержден хроматический эффект порошков гидроксида гадолиния – изменение окраски от белой до розово-фиолетовой при изменении условий осаждения и термического воздействия на образцы порошков.

**Работа выполнена по Госконтракту № 16.513.11.3034 от 12.04.2011г. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 гг.» по теме «Исследование принципов создания нового поколения топливных таблеток на основе диоксида урана для твэлов, модифицированного нанодисперсной легирующей композицией».**

### **Литература**

1. Баранов Г., Тенишев А.В., Покровский С.А., Шорникови Д.П. и др. Теплофизические свойства модифицированного оксидного ядерного топлива/Сб. докладов Научной сессии НИЯУ МИФИ. – 2010. – Т. 2. – С.1-4.

2. Омельник А.П., Левенец В.В., Щур А.А. Неразрушающий контроль выгорающего поглотителя в материалах и изделиях для ядерной энергетики//Вісник Харківського університету. – 2005. – № 710. – С.104-108.

3. Андреева А.И., Бочаров А.В., Иванов А.Б., Либенсон Г.А. Оценка эффективности технологии топливных таблеток из порошка  $\text{UO}_2$  с использованием модели динамики «активных» пор//Цветная металлургия. – 2002. – № 4. – С. 47-50.

4. Савицкий Е.М. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. – Томск: Изд-во Томского университета. – 1979. – 144 с.

5. Сухарев Ю.И., Белканова М.Ю. Моделирование процесса гидратации оксигидратов гадолиния и иттербия//Ю-УГУ, г. Челябинск//Химия и биология. – 2005. – Вып. 3. – Т. 29.

6. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В., Потемкин В.А. и др. О крашивании оксигидратных гелей некоторых тяжелых металлов//Известия Челябинского научного центра. – 1999. – Вып. 3.

Поступила в редакцию 28.02.2012



**УДК 621.039.51**

*Investigation of Consequences the Leak from Tank of VVR-c Reactor (IBB.10M) after Design Modernization* \V.V. Sergeev, O.Uy. Kochnov, A. A. Kazantsev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 10 pages, 4 tables, 9 illustrations. – References, 4 titles.

In the paper are presented the calculation results of transient cooling of reactor facility (RF) in the natural circulation mode under anticipated accident with coolant leak that is postulated by safety analysis report (SAR). The postulated initial even of accident is leak appearance from reactor tank that bring to fast level decreasing into tank. It was shown that used at modernization of RF design steps (setting the hydraulic lock at down-flow pipeline from RF directly into tank in combination with upper positioning of coolant inlet to core) significantly increase the degree of reactor facility safety at considered maximal design accident. Calculations were performed based on TRAC code. International thermal hydraulic network code TRAC was designed for the safety analysis of water-cooled NPP.

**УДК 539.1.07; 621.384.8**

*Panoramic Plasma-Optical Mass Separation not Monoenergetic and Multiply Charged Ions* \V.M. Bardakov, Vo Nhu Dan, N.A. Strokin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 11 pages, 4 illustrations. – References, 14 titles.

Proposed method and installation, extending the functionality of the plasma separators that improve their performance and provides a panoramic multi-component separation of the plasma flow to the masses. On the example of the spent nuclear fuel shows features plasma-separation of a mixture containing multiply charged ions.

**УДК 621.039.548: 669.2**

*The Synthesis and Physicochemical Investigation of Gadolinium Hydroxide Powders for Fuel Pellets Alloying* \L.V. Myakishcheva, V.Y. Lopatin, V.S. Panov, I.A. Vlasovec; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 8 pages, 1 table, 5 illustrations. – References, 6 titles.

This research is devoted to obtaining of fine Gd(OH)<sub>3</sub> powders as small alloying additive to UO<sub>2</sub> for fuel pellet enhancement.

**УДК 621.039.5**

*Program for Three-Dimensional Numerical Computation of Thermal and Electrical Properties of a Multicell Thermionic Fuel Element for the Direct Energy Conversion NPP* \M.A. Polous, V.I. Yarygin, E.G. Vinogradov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 10 pages, 8 illustrations. – References, 11 titles.

The existing COMSOL finite element analysis code has been modified to calculate the electro-thermophysical properties of a thermionic fuel element with a complex geometry of structural components for the new generation direct energy conversion NPP on a basis of its three-dimensional mathematical model using the discreet experimental data on the current-voltage characteristics of a thermionic converter.