

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА-ФИКСАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ

В.Я. Сухоносков, В.А. Чернов, Н.Ю. Богданов *)

ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск, Калужская обл., Россия

**) Обнинский институт атомной энергетики ИАТЭ НИЯУ МИФИ, г. Обнинск, Калужская обл., Россия*

Р

С помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа исследована микроструктура образцов материала-фиксатора на основе оксида магния, модифицированных наночастицами оксида алюминия. Показано, что добавки наночастиц оксида алюминия в малых количествах, равных 0,01 и 0,06 мас.%, приводят к существенным изменениям в микроструктуре образцов.

Обнаружены кристаллы, состоящие из плотноупакованных сросшихся сферолитов. Сферолиты имеют тонкую структуру и состоят из отдельных кристаллов неправильной формы и волокнистых кристаллов.

При добавлении наночастиц в количестве 0,06 мас.% кроме сферолитов возникают плотноупакованные сросшиеся пластинчатые кристаллы. Микроструктуры плотноупакованных сросшихся сферолитов и прямоугольных кристаллов приводят к армированию образцов.

Ключевые слова: кристаллизация, материал-фиксатор, оксид магния, алюмофосфатные связующие, облученное ядерное топливо, наноструктурированный материал, аэрогель оксида алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

Материал-фиксатор на основе оксида магния предназначен для заливки межтрубного пространства облученных тепловыделяющих сборок, имеющие чехловые трубы либо оболочки твэлов с микро- или макротрещинами. Отверждение материала-фиксатора протекает из пересыщенного водного раствора гидроокиси магния, образующегося при смешивании алюмофосфатного связующего с оксидом магния [1, 2]. Релаксация термодинамически неравновесного состояния протекает за счет кристаллизации гидроокиси магния. В работе [3] было показано, что специфика кристаллизации материала в таких условиях состоит в том, что матрица отвержденного материала имеет структуру отдельных пространственных агломератов (блочная структура), и в процессе перекристаллизации образуются волокнистые кристаллы.

В данном случае неравновесное состояние реализовано за счет протекания химической реакции. Степень неравновесности можно увеличить, если предварительно в водный раствор ввести частицы с сильно развитой поверхностью, которая обладает боль-

© В.Я. Сухоносков, В.А. Чернов, Н.Ю. Богданов, 2014

шим избытком свободной поверхностной энергии. Такими частицами могут быть наноструктурированные материалы. В работах [4, 5] показано, что введение наночастиц в образцы на основе цемента существенно изменяют их физико-химические и технологические характеристики. При этом для модифицированных образцов всегда наблюдается рост механической прочности на сжатие.

Целью работы является изучение закономерностей влияния наночастиц аэрогеля оксида алюминия на процессы кристаллизации и структурообразование материала-фиксатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали наноструктурный аэрогель на основе оксида алюминия, который имеет следующие характеристики [6, 7]:

- микроструктура – слоисто-волокнистая;
- диаметр волокон – 5–50 нм;
- расстояние между волокнами – 5–100 нм;
- открытая пористость – до 99% ;
- удельная поверхность – до 800 м²/г;
- плотность – 0,03–0,04 г/см³;
- насыпная плотность – 30–50 кг/м³.

Аэрогель диспергировали в воде с помощью ультразвукового диспергатора для разрушения его агломератов. Поскольку размеры аэрогеля составляют 5 – 50 нм, то в воде они образуют гидрозолы. Исходный материал-фиксатор получали путем смешивания жидкого алюмофосфатного связующего с порошком оксида магния. Подробная рецептура и способ приготовления приведены в работах [1, 2]. Аэрогель добавляли в исходную рецептуру в количестве 0,01 и 0,06 мас.%. Исследование микроструктуры образцов проводили на цифровом сканирующем электронном микроскопе EVO 40 XVP с энергодисперсионным спектрометром фирмы Carl Zeiss, Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

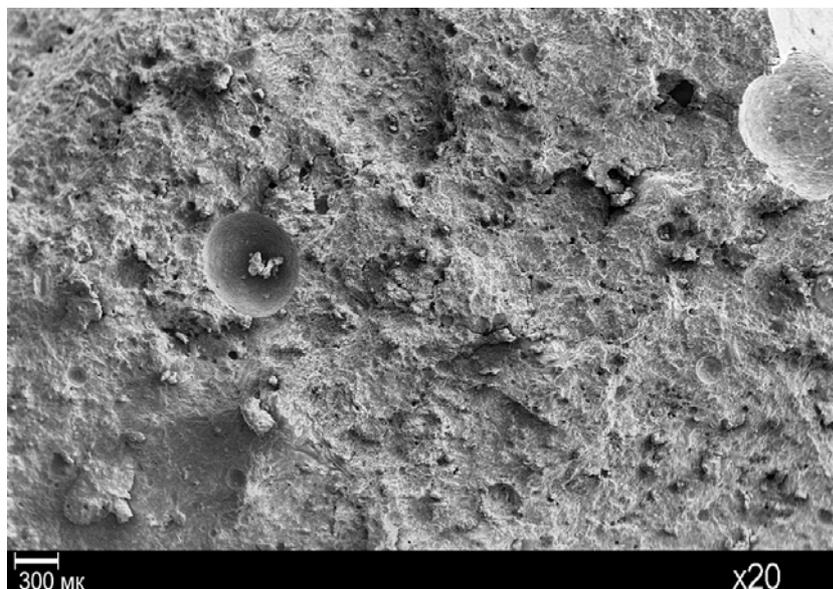


Рис. 1. Общий вид микроструктуры образца (аэрогель – 0,01 мас.%)

Общий вид микроструктуры образца приведен на рис. 1. Микроструктура образца представляет собой мелкозерную структуру, состоящую из отдельных кристаллов, покрытую сеткой волокнистых кристаллов, имеющих достаточно большую длину.

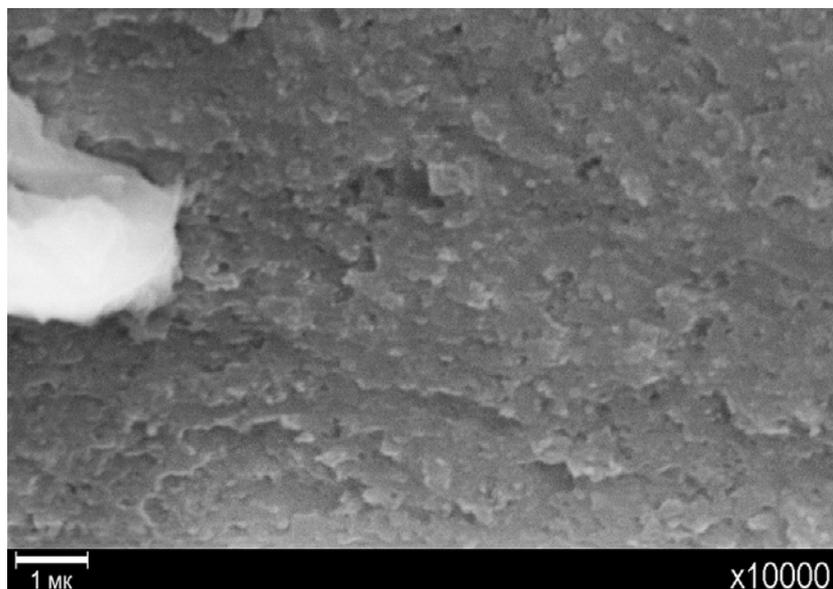


Рис. 2. Горизонтально-слоистая структура многослойного кристалла (аэрогель – 0,01 мас.%)

При увеличении разрешения оптического микроскопа в 500 раз (рис. 2) видно, что матрица образца состоит из большого числа сросшихся кристаллов. Такая структура кристаллизации объясняется тем, что для исходного пересыщенного раствора характерно наличие большого числа центров кристаллизации вплоть до частиц коллоидного размера, из которых начинается одновременный рост кристаллов, причем рост кристаллов протекает с одновременным зарождением нескольких слоев. Из рисунка 2 видно, что имеет место относительно равномерный рост кристалла в пределах одного слоя. Таким образом, формируется горизонтально-слоистая структура кристалла, а сам кристалл является многослойным. Лимитирующим фактором роста многослойного кристалла является скорость поступления вещества из раствора. По мере истощения раствора рост слоев будет замедляться и будет доминировать дислокационный механизм роста.

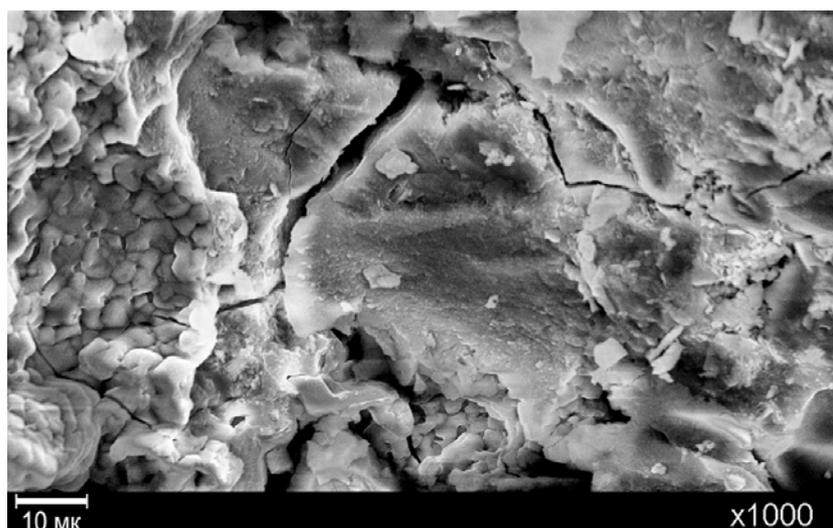


Рис. 3. Блочная микроструктура образца, покрытая слева сферическими кристаллами (аэрогель – 0,01 мас.%)

В некоторый момент времени начинается сращивание нескольких многослойных кри-

сталлов с образованием границы сращивания, которая имеет большое число нарушений кристаллической структуры. Граница сращивания отдельных кристаллов формирует матрицу материала с блочной структурой, хорошо видной на рис. 3.

В работе [3] было показано, что для отвержденного материала-фиксатора без добавления наночастиц характерно наличие кристаллических волокон. Типичная структура представлена на рис. 4.

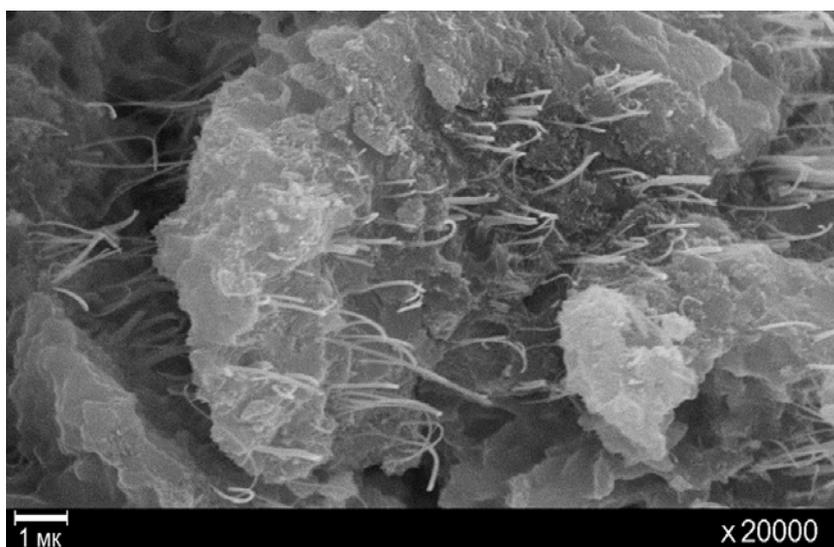


Рис. 4. Волокнистые кристаллы, прорастающие из многослойного кристалла (образец без добавления аэрогеля)

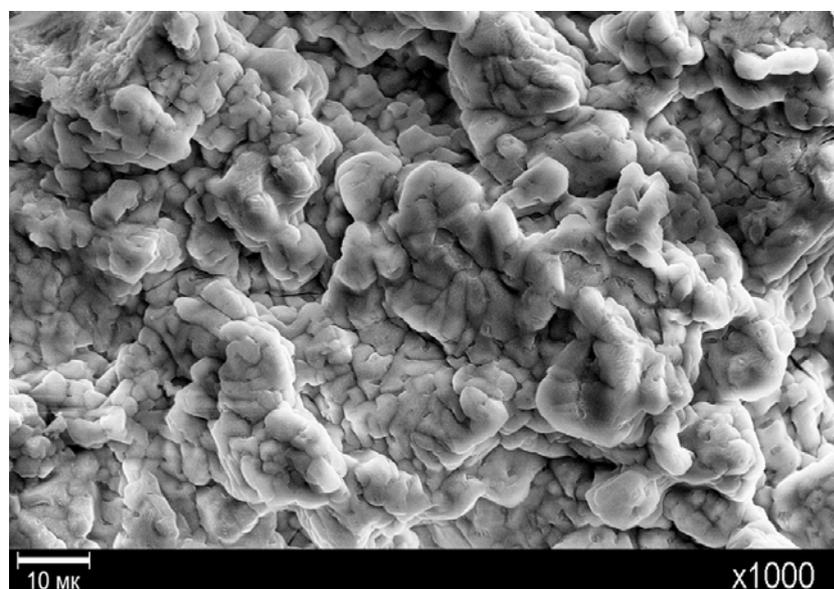


Рис. 5. Детализация микроstructures плотноупакованных сферических кристаллов (аэрогель – 0,01 мас.%)

При добавлении наноструктурного аэрогеля оксида алюминия в рецептуру материала-фиксатора были обнаружены существенные изменения в микроstructures отвержденного образца. Незначительная добавка аэрогеля в количестве 0,01 мас.% вызвала существенный рост волокнистых кристаллов с образованием достаточно длинных волокон, покрывающих матрицу образца (см. рис. 1). На рисунке 3 слева хорошо видна де-

тальная микроструктура этих кристаллов, имеющих сферическую форму. Детализация этого фрагмента микроструктуры приведена на рис. 5.

Как видно из рисунка 5, этот фрагмент структуры имеет сложную трехмерную форму, структурные элементы имеют размеры порядка десятков микронов и представляют собой шаровидные кристаллы. Шаровидные кристаллы часто встречаются в магматических и горных породах, и их называют сферолитами. Часто сферолиты имеют тонкую структуру, что характерно и для нашего случая. Детализация структуры сферолита приведена на рис. 6, откуда видно, что сферолит состоит из отдельных кристаллов неправильной формы и волокнистых кристаллов.

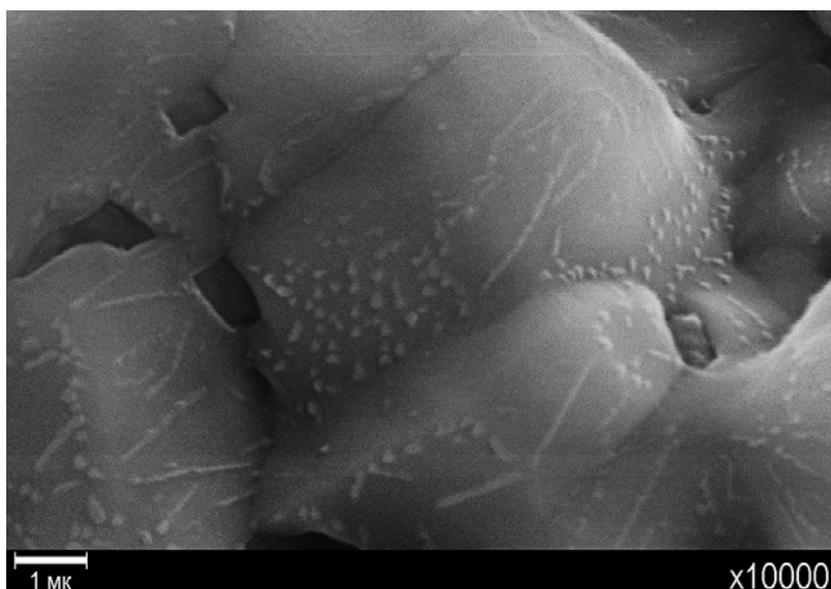


Рис. 6. Детализация структуры сферолита (аэрогель – 0,01 мас.%)

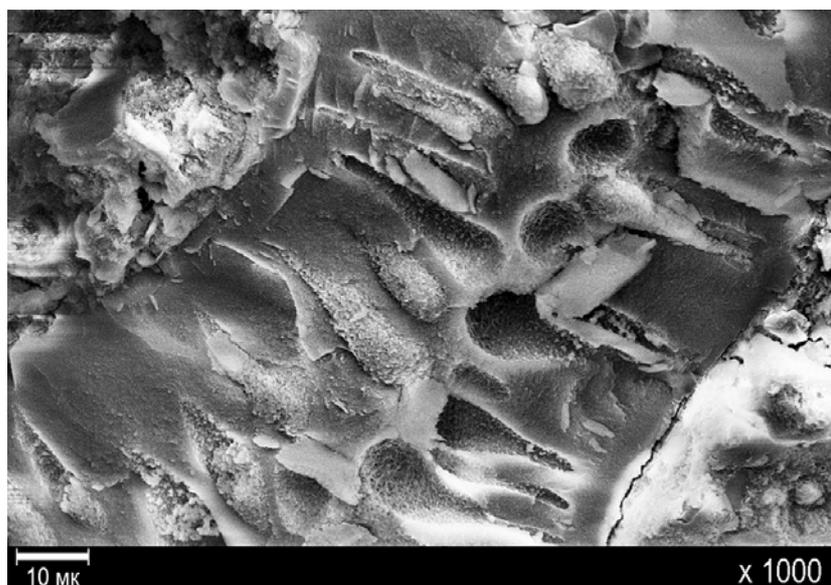


Рис. 7. Плотнупакованные сросшиеся прямоугольные кристаллы (аэрогель – 0,06 мас.%)

Механическая прочность сферолита должна быть достаточно высокой. Кроме того, сферолиты сращены между собой и образуют плотную упаковку.

В образцах, содержащих аэрогель в количестве 0,06 мас.%, кроме уже рассмотренных микроструктур были обнаружены новые фрагменты микроструктуры, представляющие собой плотноупакованные сросшиеся прямоугольные кристаллы (рис. 7).

Микроструктуры плотноупакованных сросшихся сферолитов и прямоугольных кристаллов выполняют роль «арматуры» образцов. Плотность образцов, модифицированных аэрогелем в количестве 0,01 и 0,06 мас.%, после их отверждения в течение 10 суток была выше исходной соответственно на 31 и 48 %. При этом механическая прочность на сжатие образцов увеличивалась в разы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавление в рецептуру материала-фиксатора наночастиц гидроокиси алюминия в достаточно малом количестве, равном 0,01 мас.%, приводит к существенным изменениям в микроструктуре отвержденного образца. Обнаружен существенный рост волокнистых кристаллов с образованием сложной внутренней структуры.

Волокнистые кристаллы состоят из плотноупакованных сросшихся сферолитов. Сферолиты имеют тонкую структуру и состоят из отдельных кристаллов неправильной формы и волокнистых кристаллов.

При добавлении наночастиц в количестве 0,06 мас.% кроме сферолитов имеют место плотноупакованные сросшиеся пластинчатые кристаллы. Микроструктуры плотноупакованных сросшихся сферолитов и прямоугольных кристаллов выполняют роль армирования образцов. Модифицирование материала-фиксатора наночастицами гидроокиси алюминия позволило существенно увеличить механическую прочность на сжатие.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 11-03-01170-а.

Литература

1. Сухоносков В.Я., Николаев А.Н., Николаев С.А. и др. //Магний-фосфатные фиксаторы для отработавшего ядерного топлива// Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Менделеева), 2010. – Т. LIV, – №3. –С. 89-93.
2. Сухоносков В.Я., Николаев А.Н., Николаев С.А. и др. // Кондиционирование негерметичного отработавшего ядерного топлива с помощью магнийфосфатного компаунда. // Известия вузов. Ядерная энергетика. –2010. – № 3. – С. 131-137.
3. Сухоносков В.Я., Чернов В.А., Богданов Н.Ю. Исследование процессов кристаллизации при отверждении материал-фиксатора на основе оксида магния. // Известия вузов. Ядерная энергетика. –2012.-№4.-С.75-83.
4. Вернигорова В.Н., Королев Е.В., Еремкин А.И. Цементные композиты с наноразмерными гидросиликатами кальция. Международный форум по нанотехнологиям. – М.: Роснано, 2008. –Т. 1, –С. 435.
5. Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата техн. наук. Санкт-Петербург. 2009. – 18с.
6. Мартынов П.Н., Асхадулин Р.Ш., Юдинцев П.А., Симашов А.А., Чабань А.Ю., Осипов А.А. Физико-химические основы синтеза материалов из расплавов Ga, Pb-Bi, Pb. Свойства произведенных субстанций и перспективные области их использования. Международный форум по нанотехнологиям. – М.: Роснано, 2008. –Т. 1, – С. 485.
7. Мартынов П.Н., Асхадулин Р.Ш., Юдинцев П.А. Структурные и морфологические особенности ультрапористого монолитного оксигидроксида алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), там же, с.487.

Поступила в редакцию 02.10.2013 г.

Авторы

Сухоносков Владимир Яковлевич, вед. научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук.

Чернов Владимир Алексеевич, вед. научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук,

E-mail: chernovlad@mail.ru

Богданов Николай Юрьевич, доцент, кандидат физ.-мат. наук

STUDY OF INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED ALUMINUM OXIDE AERO-GEL ON THE CRYSTALLIZATION PROCESS AND STRUCTURE OF CLAMP MATERIAL BASED ON THE MAGNESIUM OXIDE

Sukhonosov V. Ya., Chernov V. A., Bogdanov N. Yu. *)

State Scientific Center of the Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering named after A.I. Leypunsky.

1, Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

*) Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering, NRNU «MEPhI».

1, Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249040 Russia

ABSTRACT

Clamp material based on the magnesium oxide is used to fill the annulus of irradiated fuel assemblies with a micro or macro cracks in shells. The aim of present work was consisted to study of influence of aluminum oxide aero-gel nanoparticles on the crystallization process and structure of clamp material.

The microstructure of clamp material modified aluminum oxide nanoparticles was studied with use of digital scanning electron microscope. It is presented pictures of the following structures: horizontal layered structure of the crystal, blocked microstructure of the sample covered spherical, fibrous, rectangular crystals and spherulite structure.

It is shown that the addition of aluminum oxide nanoparticles in small quantities equal to 0.01 and 0.06 wt.%, lead to significant changes in the microstructure of the samples. Found crystals composed of densely packed fused spherulites. The spherulites have a fine structure and are composed of single crystals of irregular shape and fibrous crystals. When you add in the number of nanoparticles 0.06 wt.%, except spherulites have the fused-packed plate-like crystals. Microstructure packed fused spherulites and rectangular crystals act as reinforcement of the samples.

Modifying of clamp material by nanoparticles of aluminum oxide permits to increase mechanical durability essentially.

Key words: crystallization, clamp material, magnesium oxide, alumophosphate binding, irradiated nuclear fuel, nanostructured material, aluminum oxide aero-gel.

REFERENCES

1. Sukhonosov V. Ya., Nikolaev A.N., Nikolaev S.A., Somov I.E., Sigeikin G.I., Sukhoverhova O.V., Prudnikov N.V., Chernov V.A. Magnesium-phosphate clamps for spent nuclear fuel. *Rossijskij Khimicheskij Zhurnal*. 2010, v. 54, no. 3, pp. 89-93 (in Russian).
2. Sukhonosov V. Ya., Nikolaev A.N., Nikolaev S.A., Somov I.E., Sigeikin G.I., Sukhoverhova O.V., Prudnikov N.V., Chernov V.A. Kondicionirovanie negermetichnogo otrabotavshogo topliva s pomoshyu magnijfosfatnogo kompaunda. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2010, no. 3, pp. 131-137.
3. Sukhonosov V. Ya., Chernov V.A., Bogdanov N.Yu. Issledovanie processov kristallizacii pri otverzhdenii materiala-fiksatora na osnove oksida magniya. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2012, no. 4, pp. 75-83.
4. Vernigorova V.N., Korolev E.V., Eremkin A.I. Cementnye komposity s nanorazmernymi gidrosilikatami kalcyya. Mezhdunarodnyj forum po nanotehnologiyam. Moscow, Rosnano Publ. 2008, v.1, p. 435. (In Russian).
5. Staroverov V.D. *Struktura i svojstva nanomodificirovannogo cementnogo kamnya*. Autoreferat cand. tekhn. sci. diss. [Structure and properties of nanomodified concrete].

St.-Petersburg, 2009. 18 p. (in Russian).

6. Martynov P.N., Ashadulin R.Sh., Yudincev P.A., Simashov A.A., Chaban A.Yu., Osipov A.A. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza materialov iz rasplavov Ga, Pb-Bi, Pb. Svojstva proizvedennyh substancij i perspektivnye oblasti ih ispol'zovaniya. Mezhdunarodnyj forum po nanotekhnologiyam. Moscow, Rosnano Publ. 2008, p.485. (in Russian).

7. Martynov P.N., Ashadulin R.Sh., Yudincev P.A. Strukturnye i morfologicheskie osobennosti ultraporistogo oksidirovannogo alyuminiya ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), ibid, p. 487. (in Russian).

Authors

Sukhonosov Vladimir Yakovlevich, Leading Researcher, Cand. Sci. (Phys.-Math.).

Chernov Vladimir Alekseevich, Leading Researcher, Cand. Sci. (Phys.-Math.).

E-mail: chernovlad@mail.ru

Bogdanov Nikolaj Yur'evich, Assistant Professor, Cand. Sci. (Phys.-Math.).