

**ЭМАНАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРОВСКИТА****И.Н.Бекман<sup>1</sup>, В.Балек<sup>2</sup>, И.М.Бунцева<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет<sup>2</sup> Институт ядерных исследований, Чехия

УДК 539.219.3

Эманационно-термический анализ использован для изучения процессов структурных изменений в перовските и перовскитоподобной керамике в режиме нагрева и охлаждения образца. Исследовали синтетический метатитанат кальция и алюмотитанат кальция с добавками неодима и церия, моделирующий отвержденную форму радиоактивных отходов. Изучено влияние на процессы эманирования механических (полировка поверхности алмазной пастой), радиационных (ионная бомбардировка до различных доз ускоренными ионами гелия и криптона) и химических (травление в агрессивной среде) воздействий на материал, а также атмосферы термического отжига (воздух, аргон, водород). Показано, что в ходе нагрева, на ЭТА-кривых возникают характерные пики, отражающие процессы генерации и отжига дефектов структуры (как природных, так и образовавшихся при внешних воздействиях на образец). Предложена теория эманирования при наличии структурных превращений в материале и продемонстрировано ее хорошее согласие с экспериментом. Обнаружено, что эманационно-термический анализ позволяет в динамических условиях изучать как эволюцию степени развитости рельефа поверхности, так и твердофазные процессы, происходящие в тонком приповерхностном слое материала при термических воздействиях. Установлено, что керамика со структурой перовскита обладает хорошей термической, радиационной, механической и химической стойкостью и может быть рекомендована для отверждения и длительного захоронения высокорadioактивных отходов.

Ключевые слова: перовскит, керамика, отверждение и захоронение отходов, эманирование, радон, ионная бомбардировка, генерация и отжиг дефектов.

I.N.Beckman, V.Balek, I.M.Buntseva

Emanation thermal analysis study of perovskite –based ceramics

**Abstract**

Emanation thermal analysis (ETA) was applied in the investigation of structure transitions in perovskite-based ceramics on heating and cooling. Calcium metatitanate, (CaTiO<sub>3</sub>) pure and containing admixtures of Al, Ce and Nd (the latter simulating transuranium elements in ceramic form for immobilization of radioactive waste) were investigated by means of ETA. The effects of mechanical polishing of the ceramics surface, effects of chemical leaching in aggressive media on the ceramics surface, as well as annealing of surface roughness and subsurface microvoids taking place in the samples on heating were characterized by ETA in various gas environments (pure argon and hydrogen containing argon, respectively). The observed effects were evaluated by a new theoretical approach developed for this purpose. This theoretical approach is based on the mathematical description and modeling of radon mobility under dynamic conditions of heat treatment of solids, supposing the presence of structure transitions. A good agreement between theoretical and experimental results was obtained. It was demonstrated that changes in the surface roughness as well microstructure development of ceramic samples subsurface layers can be characterized by means of ETA under *in situ* conditions of heat treatment. From the ETA results it followed that the perovskite-based ceramics possesses good thermal stability and chemical durability to be used as the ceramic form for immobilization of high level radioactive waste.

Key words:

Perovskite, ceramics, radioactive waste immobilization, emanation thermal analysis, radon

В настоящее время разработка способов обезвреживания и локализации высокорadioактивных отходов представляет собой актуальную проблему. Одной из форм иммобилизации актинидов является кондиционирование их в керамической матрице [1]. Перспективным типом керамики для отверждения радиоактивных отходов является керамика со структурой перовскита, допускающая изоморфное замещение базовых элементов структуры на атомы радионуклидов, что обеспечивает высокую емкость подобных матриц. Химическая стойкость отвержденных форм отходов - свойство, необходимое для оценки потенциального экологического риска захоронения отходов. Полезную информацию о дефектности твердых тел дает эманационно-термический анализ, ЭТА, способный регистрировать динамику изменения структуры тонкого приповерхностного слоя (толщиной менее 100 нанометров) при различного рода воздействиях на исследуемый материал [2 - 6].

В настоящей работе ЭТА применен для изучения химической, термической, радиационной и коррозионной стойкости материалов со структурой перовскита. Объектом исследования служила керамика на базе алюмотитаната кальция состава  $\text{Ca}_{0.98214}(\text{Nd}_{0.00790}\text{Ce}_{0.00996})\text{Al}_{0.01786}\text{Ti}_{0.98214}\text{O}_3$ , где Nd и Ce использованы как стабильные элементы, моделирующие поведение в ходе коррозии Sm и Pu, соответственно. Исследование влияния внешних воздействий (облучение до различных доз ускоренными ионами гелия (флюенс  $10^{14}$  и  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, энергия ионов He<sup>+</sup> 2,7 МэВ) и криптона (флюенс  $10^{14}$  и  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, энергия ионов Kr<sup>+</sup> 4 МэВ), роли механической обработки поверхности среза, атмосферы (аргон, воздух, водород), режима термической обработки на поведение материала со структурой перовскита проводили на примере метатитаната кальция, CaTiO<sub>3</sub>. Выщелачивание керамики на базе алюмотитаната кальция с примесями проводили по методике «Международного теста выщелачивания» [7]. Полученные результаты по отжигу природных и радиационных дефектов, а также данные по влиянию гидролитических изменений в ходе ранней стадии коррозии на термическое поведение керамики использованы для оценки перспектив применения материалов со структурой перовскита в сфере захоронения высокорadioактивных РАО.

Краткая характеристика материалов, использованных в рамках настоящей работы приведена в Табл.1.

Таблица 1. Характеристика материалов и режимов термической обработки.

№ эксперимента	Краткое описание образца	Атмосфера ЭТА
1	CaTiO <sub>3</sub> , НП пластина	Аргон
2	CaTiO <sub>3</sub> , НП пластина, облучение $10^{14}$ Kr	Аргон
3	CaTiO <sub>3</sub> , НП пластина, облучение $10^{15}$ Kr	Аргон
4	CaTiO <sub>3</sub> , П пластина, облучение $10^{14}$ Kr	Аргон
5	CaTiO <sub>3</sub> , П пластина, облучение $10^{15}$ Kr	Аргон
6	CaTiO <sub>3</sub> , порошок	Воздух
7	CaTiO <sub>3</sub> , порошок, облучение $10^{14}$ Kr	Воздух
8	CaTiO <sub>3</sub> , порошок, облучение $10^{15}$ Kr	Воздух
9	CaTiO <sub>3</sub> , НП пластина	Аргон+6%Н <sub>2</sub>

10	CaTiO <sub>3</sub> , НП пластина, облучение 10 <sup>14</sup> He	Аргон+6%Н <sub>2</sub>
11	CaTiO <sub>3</sub> , НП пластина, облучение 10 <sup>15</sup> He	Аргон+6%Н <sub>2</sub>
12	Керамика, алюмотитанат кальция с Nd и Ce	Аргон+6%Н <sub>2</sub>
13	Керамика 12 (пластина), выщелоченная по Международному тесту	Аргон+6%Н <sub>2</sub>

Примечание: здесь П –поверхность, отполированная с помощью алмазной пасты, НП – неполированная поверхность.

**Метатитанат кальция, CaTiO<sub>3</sub>**, со структурой перовскита получали гидролизом спиртового раствора изопропилата титана водным раствором нитрата кальция. Продукт высушивали и прокаливали при 700<sup>0</sup>С для удаления NO<sub>x</sub> и следов органических веществ. Продукт спекания прессовали в виде таблетки и спекали при 1400<sup>0</sup>С на воздухе в течение двух дней. Для исследования влияния механической обработки поверхности материалов на форму кривых ЭТА, некоторые образцы полировали алмазной пастой с диаметром зерен 6 микрон до зеркального блеска. Поверхность пластин облучали до различных доз ионами инертных газов, ускоренными до высоких энергий. Использовали два благородных газа: гелий (энергия 2,7 Мэв, флюэнс 10<sup>14</sup> и 10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>) – моделирование влияния облучения α-частицами на физико-химические свойства отвержденных форм радиоактивных отходов, и криптон (энергия 4 Мэв, флюэнс 10<sup>14</sup> и 10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>) - оценка возможного влияния атомов отдачи – продуктов деления актинидов на радиационную стойкость керамики.

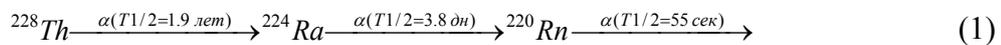
**Перовскитоподобная керамика на базе алюмотитаната кальция с добавками.** Полупродукты готовили золь-гель методом. Необходимый избыток метанола создавали в смеси тетраизопропила титаната, Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>, небольших количеств Nd(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>, Ce(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub> и секбутоксида алюминия Al(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>. Воду в избытке, необходимом для полного гидролиза метоксидной смеси, медленно добавляли до образования коагулятов. Спирт выпаривали при температуре 120<sup>0</sup>С в течение 6 часов, до трехкратного уменьшения объема, после чего добавляли воду до восстановления исходного объема. Затем гидроокись кальция в пропорции, соответствующей формульному составу, прикапывали при комнатной температуре в течение 1 часа. Жидкое тесто обрабатывали при температуре 140-150<sup>0</sup>С в течение 5 часов для уменьшения его объема до консистенции густого крема. Цилиндр перовскитоподобной керамики (диаметр 2 см, высота 1 см) изготавливали горячим прессованием в течение двух часов при давлении 29 МПа и температуре 1250<sup>0</sup>С. Цилиндр распиливали вдоль основной оси на две половины. Состав полученной керамики соответствовал формуле Ca<sub>0,98214</sub>(Nd<sub>0,00790</sub>Ce<sub>0,00996</sub>)Al<sub>0,01786</sub>Ti<sub>0,98214</sub>O<sub>3</sub>. Предварительный анализ показал, что Nd и Ce находятся в трехвалентном состоянии и занимают местоположения Ca, тогда как Al<sup>3+</sup> занимает Ti<sup>4+</sup> - местоположения.

**Выщелоченный алюмотитанат кальция с добавками.** Поверхность одного полуцилиндра подвергали международному тесту выщелачивания. Травление вели в буферном растворе (0.05M KCl+0.013M HCl) при pH=2 и температуре 90<sup>0</sup>С в течение двух месяцев. Концентрацию различных

элементов измеряли в коррозионном растворе и по накоплению их накоплению в растворе судили о скорости травления. Из-за изменения химического состава приповерхностного слоя в ходе выщелачивания, черная поверхность образца непрерывно белела, превращаясь в белую на 21 день. После теста выщелачивания, высушенные поверхности полуцилиндра опалесцировали. Толщина модифицированного травлением слоя равна 40 микрон.

Для характеристики твердофазных процессов, протекающих в исследуемых образцах при термической обработке, использовали эманационно-термический анализ, ЭТА.

В методе ЭТА регистрируется скорость выделения радона-220 (торона), с постоянной скоростью образующегося из радия-224, предварительно введенного в образец [8]. Материалы метили материнскими изотопами эманации (смесь изотопов  $^{228}\text{Th}$  и  $^{224}\text{Ra}$ , находящихся в состоянии векового равновесия) путем адсорбции их на поверхности исследуемых образцов. Удельная активность радиоактивного раствора –  $10^4$  Бк/мл. Атомы торона ( $^{220}\text{Rn}$ ) образовывались по схеме:



и за счет энергии отдачи внедрялись в твердое тело на глубину 100 нм.

Для проведения ЭТА меченые образцы помещали в установку для комплексного эманационно-термического анализа, смонтированную на базе аппаратуры фирмы NETZSCH, Германия. В ходе эксперимента проточным детектором измеряли поток выделяющегося торона в режиме линейного нагрева образца (скорость нагрева 6 град/мин). ЭТА-кривые снимали в трех разных типах атмосферы: 1) инертная атмосфера (химически чистый аргон), 2) окислительная атмосфера (сухой воздух), 3) восстановительная атмосфера (аргон с добавкой 6% водорода). Торон регистрировали полупроводниковым детектором по его  $\alpha$ -активности. Эксперименты проводили в режиме нагрева и охлаждения. Для перехода к относительной эманацирующей способности значения зарегистрированной детектором скорости счета нормировали на скорость образования торона в материале образца.

Как известно [9], эманирование твердых тел складывается из эманирования за счет отдачи и эманирования за счет диффузии:

$$E(T) = E_0 + E_D(T), \quad (2)$$

где  $T$  – температура,  $E_0$  – эманирование при комнатной температуре, в основном представляющее собой эманирование за счет отдачи,  $E_D(T)$  – изменяющаяся по мере изменения температуры составляющая.

Для зернистых материалов с радиусом зерна порядка микрона, при высоких значениях эманацирующей способности и при отсутствии твердофазных процессов поток радона из материала можно оценить по формуле [9]:

$$E_D = \frac{3}{y} \left( \text{Cothy} - \frac{1}{y} \right), \quad (3)$$

где  $y = r_0 \left( \frac{\lambda}{D(T)} \right)^{1/2}$ ,  $\lambda$  - постоянная распада  $^{220}\text{Rn}$ ,  $r_0$  – радиус эманерирующего зерна (в данной статье, основываясь на данных электронной микроскопии исследуемых образцов, полагали, что  $r_0=10^{-4}$  см).

В первом приближении температурная зависимость коэффициента диффузии радона подчиняется простой аррениусовской зависимости:

$$D(T)=D_0 \exp(-Q_D/RT) \quad (4),$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель диффузии,  $Q_D$  – энергия активации диффузии радона,  $R = 8,31$  Дж/град·моль – газовая постоянная.

При исследовании компактных неорганических материалов, приведенный выше математический аппарат можно трактовать как теорию высокотемпературного эманерования. Действительно, атом радона-220 обладает довольно большими размерами и его объемная миграция по кристаллической решетке становится возможной лишь при высоких температурах (для рассматриваемых здесь материалов – при температурах заведомо выше  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Между тем эксперименты показывают, что в ходе нагрева эманерование начинает увеличиваться при температуре порядка  $40^{\circ}\text{C}$ . ЭТА-кривая, снятая в широком интервале температур обычно имеет несколько пиков и переходит в монотонную кривую при высоких температурах.

Факт сложной картины изменения потока торона с температурой объясняется возможностью образования кластеров торона с подвижными дефектами структуры приповерхностного слоя материала. Эти кластеры легко перемещаются к поверхности и «выметают» торон из материала. По мере увеличения температуры, подвижность кластеров торон-дефект увеличивается и поток торона, выделяющегося из образца, растет. Однако комплекс торон-дефект термически не стоек и при достижении некоторой температуры скорость диссоциации комплекса начинает превышать скорость его образования. При диссоциации комплекса радон переходит в малоподвижную форму и эманерование с ростом температуры падает. При протекании подобного процесса на ЭТА-кривой возникает характерный пик.

Отметим, что при введении материнских изотопов торона в исследуемые материалы методом пропитки, его генерация происходит в тонком приповерхностном слое. Поэтому исходная дефектность именно этого слоя и протекающие в слое структурные превращения при внешних воздействиях оказывают решающее влияние на форму ЭТА –кривых. Спектр дефектов зависит от предыстории образца, режима обработки поверхности, условий облучения и т.п. На подвижность дефектов при термических воздействиях на материал существенное влияние оказывает характер воздействия (например, скорость нагрева или атмосфера термической обработки), наличие процессов генерации и отжига дефектов или фазовых и химических превращений в материале.

Для математического описания процесса эманирования в низкотемпературной области, можно воспользоваться Ур.3, имея ввиду, что миграция атомов торона осуществляется в виде нестойкого кластера торон-дефект. Для описания процесса диссоциации кластера введем функцию  $\Phi(T)$  в виде:

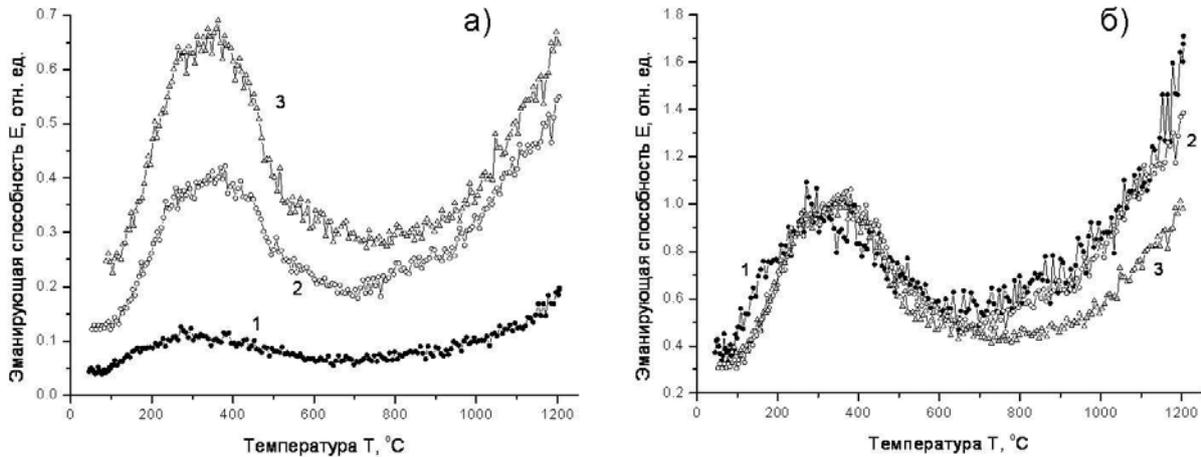


Рисунок 1. Эманационно-термический анализ перовскита (неполированная пластина, линейный нагрев, атмосфера аргона), облученного ускоренными до энергии 4 МэВ ионами криптона.

а) Экспериментальные ЭТА-кривые

б) ЭТА-кривые, нормированные на высоту пика.

Кривая 1 – исходный титанат кальция.

Кривая 2 - титанат кальция, облученный до дозы  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Кривая 3 - титанат кальция, облученный до дозы  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

$$\Phi(T) = 1 - 0.5 * \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{T - T_m}{\sigma * \sqrt{2}} \right) \right] \quad (5)$$

где  $T_m$  – температура максимальной скорости процесса диссоциации подвижного комплекса торон-дефект,  $\sigma$  - дисперсия (полная интервал температур превращения  $\Delta T = 3\sigma$ ).

Форму пика на ЭТА-кривой можно описать формулой:

$$E(T) = E_0 + E_D(D, T) \cdot \Phi(T), \quad (6)$$

где  $E_D(D, T)$  задается Ур.3,  $D(T)$  – Ур.4, а  $\Phi(T)$  – Ур.5.

ЭТА-кривые в атмосфере аргона неполированных образцов перовскита (№1-3, Табл.1), облученных до различных доз ускоренными ионами криптона, приведены на рис.1а. На рис.1б те же кривые представлены в виде, нормированном на высоту первого ЭТА-пика. Видно, что в начале нагрева поток торона из образца увеличивается. После  $200^\circ\text{C}$  рост эманирования сначала прекращается, а при температурах выше  $250^\circ\text{C}$  – падает (минимум достигается при температурах  $700 - 750^\circ\text{C}$ ). После  $800^\circ\text{C}$  по мере роста температуры поток торона из образца увеличивается по экспоненциальной зависимости. Облучение поверхности  $\text{CaTiO}_3$  ускоренными ионами криптона (рис.1а) приводит к росту эманлирующей способности материала, главным образом – за счет эманирования при комнатной температуре, при которой диффузия радона по кристаллической

решетке полностью подавлена. Выделение торона при низких температурах лимитируется эманированием за счет отдачи, зависящим от таких факторов, как функция распределения материнского нуклида по толщине образца, площадь открытой поверхности материала, доступной для эманирования, степень развитости рельефа поверхности. Бомбардировка ионами криптона привела к травлению тонкого приповерхностного слоя материала, к возникновению сильной неоднородности рельефа поверхности, что, в свою очередь, облегчило эманирование за счет эффекта отдачи. В то же время облучение практически не изменило форму ЭТА-кривой (Рис.1б): бомбардировка криптоном перовскита лишь незначительно сдвинула восходящую ветвь эманиционного пика в сторону высоких температур. ЭТА-пик облученного материала уже, острее, чем для необлученного материала. В области высоких температур (выше  $700^{\circ}\text{C}$ ), облучение затрудняет эманирование. Облучение приводит к возникновению радиационных дефектов, играющих роль ловушек торона и замедляющих его диффузию (точнее – миграцию комплекса торон-дефект).

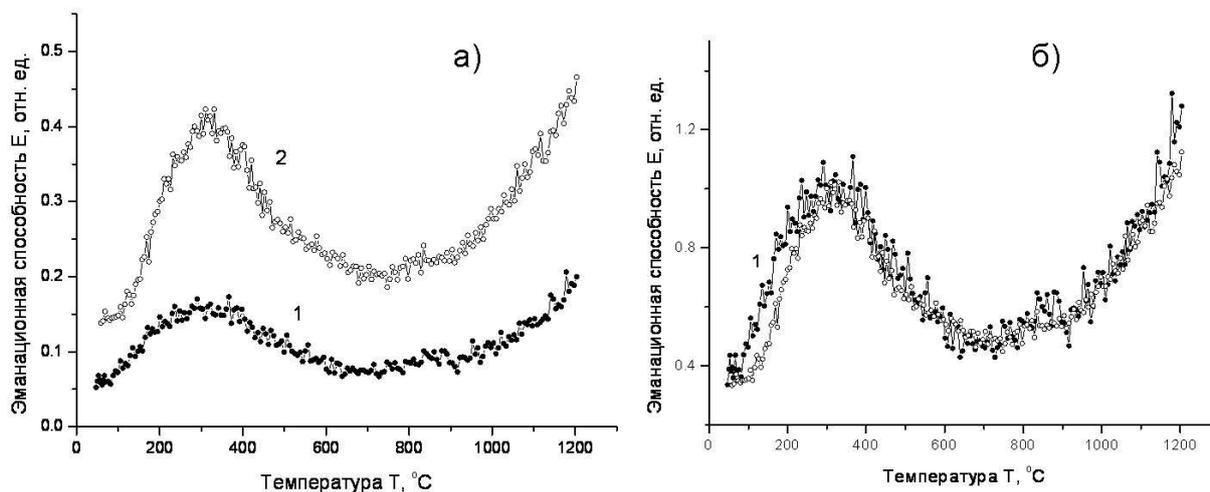


Рисунок. 2. Эманиционно-термический анализ полированной (1) и неполированной (2) поверхностей перовскита.

- а) Экспериментальные ЭТА-кривые  
 б) ЭТА-кривые, нормированные на высоту пика.

Рис. 2а демонстрирует влияние полировки поверхности пластины на эманирование из перовскита, облученного ускоренными ионами криптона до дозы  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Полировка существенно уменьшает эманирование, особенно при комнатной температуре, осуществляемое за счет эффекта отдачи, и отчасти – эманирование за счет миграции комплекса торон-дефект. Механическая обработка сглаживает рельеф поверхности, но создает дефекты тонкого приповерхностного слоя, играющие роль ловушек торона и сдвигающие восходящую ветвь пика (интервал температур  $40 - 300^{\circ}\text{C}$ ) в сторону высоких температур. Полировка слабо влияет на форму ЭТА-кривой (рис. 2б).

Бомбардировка ускоренными ионами криптона практически не изменяет форму ЭТА-кривой перовскита, снятую при нагреве в окислительной атмосфере (сухой воздух).

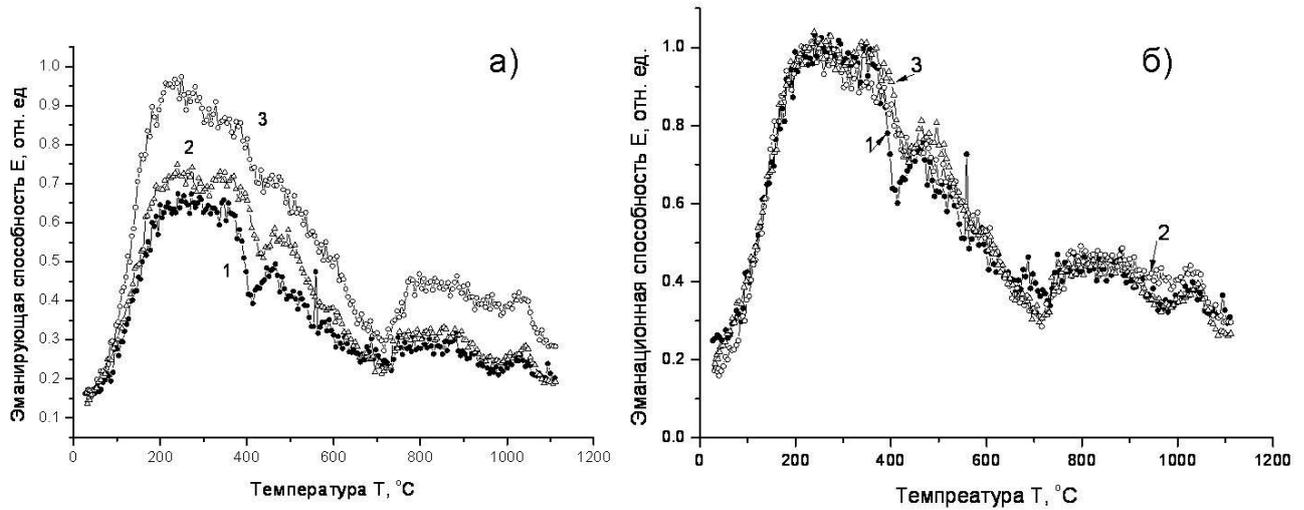


Рисунок 3. Эманационно-термический анализ перовскита (атмосфера 94%Ar, 6%Н<sub>2</sub>), облученного ускоренными до энергии 2,7 Мэв ионами гелия.

а) Экспериментальные ЭТА-кривые

б) ЭТА-кривые, нормированные на высоту пика.

Кривая 1 – исходный титанат кальция.

Кривая 2 - титанат кальция, облученный до дозы  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Кривая 3 - титанат кальция, облученный до дозы  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

Восстановительная атмосфера (аргон с 6% водорода) существенным образом влияет на процесс эманирования (рис.3) перовскита: на ЭТА-кривой возникает несколько дополнительных пиков (при температурах 450, 800 и 1050<sup>0</sup>С), а высокотемпературная экспонента полностью отсутствует. Чем выше доза облучения перовскита ускоренными ионами гелия, тем выше эманационная способность (особенно – при низких температурах, см. рис.3а). Форма ЭТА-кривой практически не зависит от облучения (рис.3б).

ЭТА-кривая перовскитоподобной керамики, моделирующей форму отвержденных радиоактивных отходов (алюмотитанат кальция с добавками неодима и церия), снятая в восстановительной атмосфере, приведена на рис.4а. Для сравнения дана ЭТА-кривая для необлученного перовскита, измеренная в тех же условиях. Видно, что за исключением низкотемпературного участка (20-100<sup>0</sup>С) эманационная способность керамики существенно ниже, чем у перовскита. На рис.4б те же ЭТА-кривые представлены в виде, нормированном на высоту первого пика. Введение добавок в структуру перовскита привело к резкому увеличению темпов прироста потока радона из образца в начале нагрева и возникновению дополнительного ЭТА-пика при 120<sup>0</sup>С.

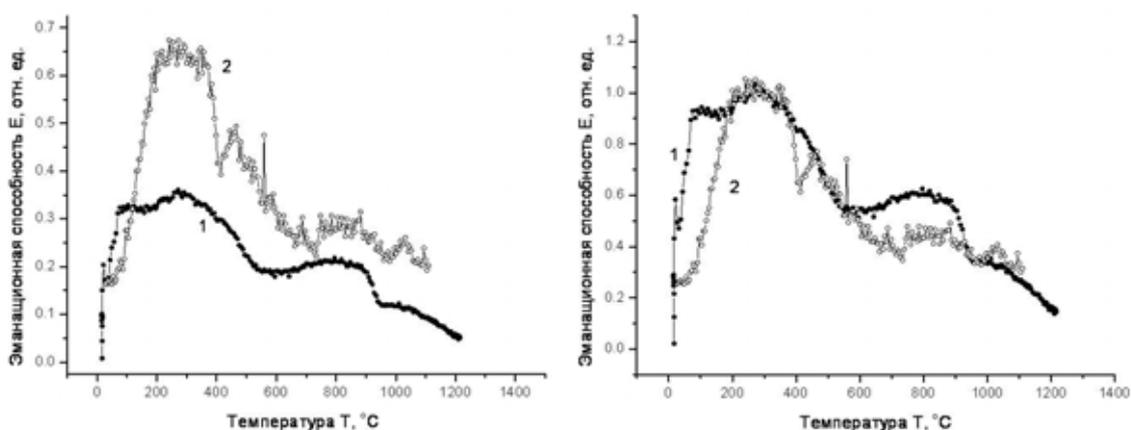


Рисунок 4. Сравнение ЭТА-кривых титаната и алюмотитаната кальция, снятых в атмосфере аргона с добавкой водорода (94%Ar, 6%Н<sub>2</sub>).

Кривая 1 – алюмотитанат кальция с добавками неодима и церия (керамика со структурой перовскита).

Кривая 2 – метатитанат кальция

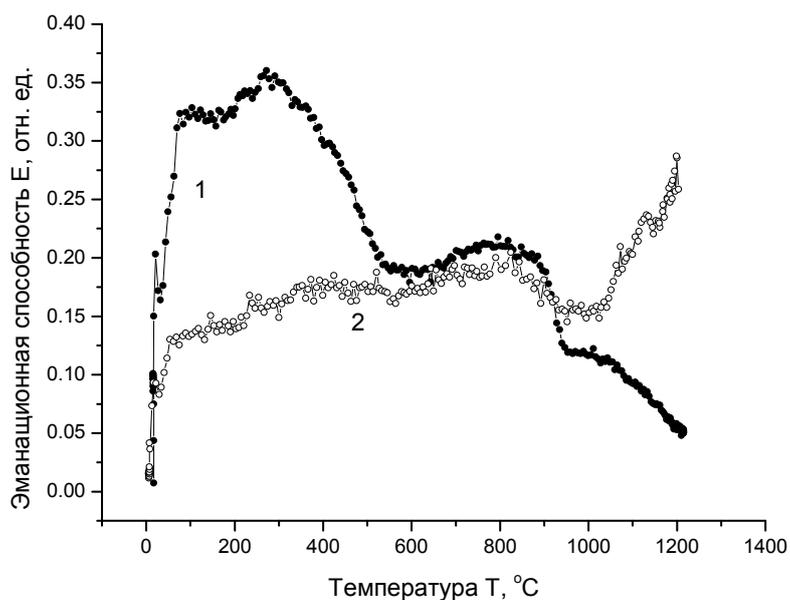


Рисунок 5. Сравнение ЭТА-кривых исходного и выщелоченного алюмотитаната кальция с добавками.

а) Экспериментальные ЭТА-кривые

Кривая 1 – исходный алюмотитанат кальция (керамика со структурой перовскита)

Кривая 2 – алюмотитанат, выщелоченный по Международному тесту.

На рис.5 приведены ЭТА-кривые исходной перовскитоподобной керамики и выщелоченной по Международному тесту, снятые в восстановительной атмосфере. Видно, что выщелачивание существенно изменило вид ЭТА-кривой: первый пик практически исчез, пик в районе 750<sup>0</sup>С изменился существенно слабее, вновь появилась высокотемпературная экспонента.

При обработке ЭТА-кривых основное внимание уделяли анализу низкотемпературного (пик) и высокотемпературного (экспонента) участков. Типичный пример приведен на рис. 6 (нагрев перовскита, облученного ускоренными ионами криптона до дозы  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, в атмосфере аргона). Методом МНК (на базе изложенного выше математического аппарата) сначала подгоняли «края» ЭТА-кривой, затем из экспериментальной кривой вычитали теоретическую кривую и получали остаточный спектр – несколько пиков при средних температурах, которые математически не обрабатывали.

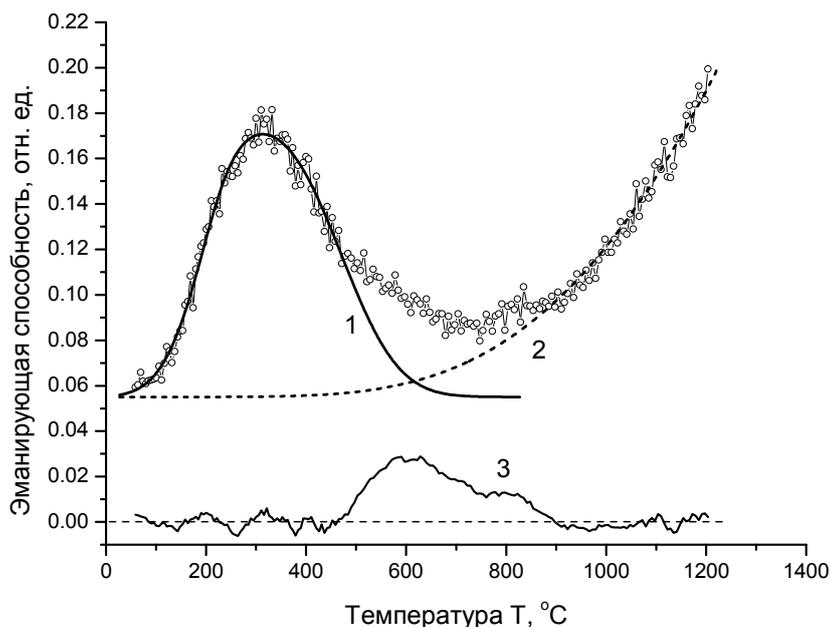


Рисунок 6. Пример математической обработки данных эманационно-термического анализа (титанат кальция, облученный ускоренными ионами криптона до дозы  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, линейное нагревание образца в атмосфере аргона).

Кривая 1 – экспериментальная кривая;

Кривая 2 – теоретическая кривая для ЭТА-пика;

Кривая 3 – теоретическая кривая для экспоненциального участка ЭТА-кривой;

Кривая 4 – разность между экспериментальной и суммой теоретических кривых («дрейф остатков»).

Пунктир – базовая линия дрейфа остатков.

Среднее значение энергии активации низкотемпературного ЭТА-пика, зарегистрированного на воздухе ( $Q=56\pm 3$  кДж/моль) практически совпадает с аналогичным средним значением для аргона ( $58\pm 2$  кДж/моль). При этом средний частотный множитель для воздуха ( $D_0=6.3\cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек) почти на порядок выше, чем для аргона ( $8.9\cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек). Энергия активации ЭТА-пика в водороде значимо выше ( $74\pm 3$  кДж/моль), чем в аргоне и воздухе. Температура максимума структурного пика ниже всего оказалась для аргона ( $T_m = 496^\circ\text{C}$ ) при ширине  $\Delta T = 141^\circ\text{C}$ . Существенно большее значение имеет максимальная температура структурного пика для ЭТА-кривой снятой на воздухе ( $496^\circ\text{C}$ ) (структурный пик для воздуха оказался также самым широким,  $\Delta T = 290^\circ\text{C}$ ). Температура структурного пика для водорода ( $443^\circ\text{C}$ ) оказалось промежуточной, и ЭТА-пик был самым узким ( $\Delta T$

= 133<sup>0</sup>C). Энергия активации эманирования в ЭТА-пике всегда меньше энергии активации эманирования в высокотемпературной области. Например, для неполированной пластины перовскита энергия активации по пику равна 43 кДж/моль, а по экспоненте 100 кДж/моль. Кривая охлаждения дает еще большие значения энергии активации (порядка 130 кДж/моль). Такая тенденция существует для всех изученных материалов. Облучение ускоренными ионами криптона неполированной пластины перовскита приводит к увеличению энергии активации эманирования в пике: 42, 62 и 67 кДж/моль, для необлученного образца и флюенсов  $10^{14}$  и  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, соответственно. Но еще большее влияние оказывает ионная бомбардировка на «высокотемпературную» энергию активации эманирования (Q=100, 106 и 148 кДж/моль для флюенсов 0,  $10^{14}$  и  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, соответственно). Энергии активации эманирования при охлаждении не зависят от дозы облучения и варьируются в интервале 131±2 кДж/моль. Полировка несколько уменьшает энергию активации в пике, но увеличивает ее в экспоненте. Энергия активации на экспоненциальном участке ЭТА-кривой, снятой на воздухе, (130 кДж/моль) выше, чем у снятой в аргоне (100 кДж/моль), но особенно сильно различие для охлаждения (256 кДж/моль для воздуха по сравнению со 129 кДж/моль для аргона). Облучение перовскита ионами гелия (ЭТА-кривые снимали в восстановительной атмосфере) уменьшает энергию активации эманирования в пике (от 73 кДж/моль для необлученного, до 68 кДж/моль для максимальной дозы). Энергия активации эманирования керамики в ЭТА-пике (48 кДж/моль) ниже, чем у перовскита (64 кДж/моль).

Проведенное исследование показало, что эманационный метод позволяет получить ценную информацию о структуре тонких (толщиной 50-100 нанометров) приповерхностных слоев перовскита и перовскитоподобной керамики, представляющей интерес с точки зрения захоронения радиоактивных отходов. Информативность эманационно-термического анализа связана с наличием в его основе двух явлений – эффекта отдачи и процесса диффузии. Эффект отдачи лимитирует процесс эманирования при низких температурах, когда процессы миграции радона по кристаллической решетке твердого тела практически подавлены. Именно благодаря эффекту отдачи в данной работе удалось обнаружить влияние внешних воздействий (радиационных – бомбардировка поверхности ускоренными ионами гелия и криптона, и механических – полировка поверхности до зеркального блеска) на рельеф поверхности и площадь поверхности, доступной для эманирования. Не менее информативными оказались процессы эманирования, в той или иной степени связанные с миграцией торона (и его комплексов с подвижными дефектами) по кристаллической решетке в ходе термического воздействия на материал. Эmanoграммы отражают изменения химического состава и структуры тонкого приповерхностного слоя. ЭТА-кривую перовскита (снятую в атмосфере аргона или воздуха) можно разбить на три участка. Первый, низкотемпературный участок (20-300<sup>0</sup>C) представляет собой хорошо образованный пик, отражающий процессы образования и диффузии к поверхности комплексов торона с подвижными дефектами с последующей диссоциацией этих комплексов, сопровождающейся переходом атомов торона в молоподвижную форму. Такими

дефектами, могут быть анионные вакансии [10], дефекты, возникающие в ходе прессования и последующего отжига образца, дефекты радиационного и механического происхождения. Следует помнить, что подобные дефекты могут играть роль как облегченных диффузионных путей (например, при возникновении легкоподвижных комплексов торон-дефект), так и ловушек, достаточно прочно захватывающих атомы торона и временно выводящих их из миграционного процесса. Генерация первого типа дефектов приводит к усилению потока торона из образца, к сдвигу эманационного пика в сторону низких температур и к уменьшению величины энергии активации диффузии, тогда как генерация второго типа дефектов затрудняет эманирование и сдвигает термодесорбционный спектр торона в сторону высоких температур.

В интервале температур 300-1000<sup>0</sup>С твердофазные процессы слабо проявляются на ЭТА-кривых. При снятии эманограмм перовскита в атмосфере аргона пик-эффекты в этом интервале температур практически не наблюдаются, а на ЭТА-кривых, снятых на воздухе, проявляются лишь при математической обработке. Хорошо видны они становятся лишь при снятии эманограмм в восстановительной атмосфере. Тем не менее, ЭТА обнаружил несколько твердофазных процессов, протекающих в рассматриваемом здесь интервале температур. При их интерпретации следует учесть, что тонкий приповерхностный слой керамики по своим физико-химическим характеристикам отличается от основного материала. Поверхность смешанного оксида типа перовскита CaO\*TiO<sub>2</sub> покрыта слоем TiO<sub>2</sub>, (аморфного и частично - кристаллического со структурой анатаза), а также некоторыми его гидроксидными формами. Это возможно, если образец достаточно длительное время находился в контакте с влажной атмосферой. Естественно, что процессы разложения гидроксидов и кристаллизации образующихся продуктов существенно отражаются на форме эманограммы. Пик при температуре 800<sup>0</sup>С (рис. 6) находится в температурном интервале фазового перехода анатаз-рутил (800 - 850<sup>0</sup>С).

В области высоких температур (1000 – 1300<sup>0</sup>С) эманограмма имеет вид восходящей экспоненты, отражающей механизм объемной диффузии торона по кристаллической решетке перовскита. В этом температурном интервале комплексы торона с дефектами не образуются, поэтому пики на эманационных кривых не наблюдаются. Дефекты, однако, и здесь влияют на эманирование, как правило, выступая в роли ловушек инертного газа и сдвигая процесс выделения торона в сторону высоких температур. На эманирование здесь оказывают влияние не только «природные», но радиационные дефекты и дефекты, созданные механической обработкой образца. При температурах выше 1200<sup>0</sup>С эманирование слабо зависит от температуры, поскольку при высоких значениях коэффициента диффузии практически весь торон за время своей жизни успевает выделиться из образца. Кривые охлаждения характеризуются энергией активацией эманирования большей, чем при нагреве. Это свидетельствует о том, что предварительный прогрев материала до высоких температур кристаллизует вещество, отжигая все неравновесные дефекты. Иногда ЭТА-кривая охлаждения в аррениусовских координатах распадается на два прямолинейных участка, причем энергия активации

эманирования при низких температурах существенно ниже, чем при высоких. Объясняется это тем, что при низких температурах диффузия радона лимитируется процессом его миграции по дефектному приповерхностному слою, а при высоких температурах – миграцией по достаточно хорошо упорядоченному материалу.

Нагрев перовскита в восстановительной атмосфере существенным образом изменяет форму ЭТА-кривой: при низких и средних температурах на ЭТА-кривой возникают дополнительные пики, отражающие распад смешанных оксидов на отдельные оксиды и восстановление  $TiO_2$  до  $Ti_2O_3$ . В ходе нагрева перовскита в водороде возникают и исчезают многочисленные переходные формы. Продолжается это вплоть до температур порядка  $1100^{\circ}C$ . Обычно керамику для отверждения радиоактивных отходов получают в атмосфере аргона с 6-10% водорода. Делается это для восстановления плутония и трансплутониевых элементов до низших валентностей, с целью облегчения процесса их изотопного обмена с ионами отверждающей матрицы. Однако, данные ЭТА показывают, что прогрев керамики в водороде не должен проводиться при температурах выше  $500^{\circ}C$ , поскольку при высоких температурах происходит разрушение структуры перовскита.

ЭТА-кривые титаната кальция похожи на аналогичные кривые для керамики на основе алюмотитаната кальция с добавками, что свидетельствует как о подобии структур этих материалов, так и о подобии структурных превращений, происходящих в них при термических воздействиях. Отличие заключается в резком увеличении эманирования алюмотитаната при температурах ниже  $100^{\circ}C$ , что скорее всего связано с десорбцией воды.

ЭТА продемонстрировал отличия в строении приповерхностного слоя в керамике, возникающие после выщелачивания в коррозионно-активной среде. Эманирование отражает исчезновение в ходе травления всех приповерхностных дефектов, ответственных за возникновение комплексов торон-дефект. После травления материал имеет «плотную» структуру со сравнительно низким коэффициентом эманирования. При высоких температурах алюмотитанат кальция в атмосфере водорода ведет себя аналогично поведению титаната кальция в инертной атмосфере.

В целом, эманационно-термический анализ свидетельствует о достаточно высокой термической, химической, радиационной и механической стойкости материалов со структурой перовскита и их можно рекомендовать для отверждения высокоактивных делящихся радионуклидов.

#### Список литературы.

1. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д. и др. Стекла для радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
2. Balek V., Pentinghaus H.J.//Int. Confer. Nuclear waste management and environmental remediateion, Prague 1993, Vol. 1., P. 76.
3. Menzler N.H., Moertel H., Balek V. et al. //Glass Technol., 1999, Vol.40, P.65.
4. Banda T., Balek V., Beckman I.N. et al.//5th Int. Confer. Glass science and technology 21<sup>st</sup> Centry, Prague, 1999, P41-48.

5. Balek V., Banda T., Beckman I.N., et al.// J. Thermal. Anal. 2000. Vol.69 P989.
6. Balek V., Malek Z., Beckman I.N. et al.// 24<sup>th</sup> Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Sydney, 2000, P4.7.
7. Menzler, N.H. and Moertel, H. // Ceram. Trans., 1998, V.87, P461.
8. Балек В., Тельдеши Ю. Эманационно-термический анализ. Применение в химии твердого тела, аналитической химии и технике. М.:Мир, 1886, 368 с.
9. Flugge S., Zimen E.E.//Z/Physik.Chem, B42 (1939) Z.179.
10. Бекман И.Н., Швыряев А.А., Щербак Т.И.// Радиохимия. 1987. Т.29, N.2 (1987) С.220.