АҢДАТПА

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Кеңес Қайрат Маратұлы

Радиоактивті қалдықтарды иммобилизациялау үшін оксидті кристалды матрицалардың гидротермалды синтезі және қасиеттері

Диссертация жұмысы гидротермалды әдіс негізінде фосфатты материалдарды ұнтақ түрінде алып, сол ұнтақ негізінде керамика алуға арналған. Жұмыс барысында рабдофан және монацит құрылымды лантан ортофосфатының (ары қарай $LaPO_4$) нанокристалды, кристаллиттердің өлшемі 10 нм көлемінде, ұнтақтарын алу үрдісі зерттелінді. Радиоактивті қалдықтарды иммобилизациялауға арналған матрицалар жасауда қолдануға мүмкіндік беретін ашық кеуектілігі жоқ, жалпы кеуектілігі 5-7% болатын керамиканы сусыз лантан ортафосфаты негізінде алудың технологиялық тәртіптемесі анықталынды. Лантан ортофосфаты синтезі кезіндегі технологиялық параметрлердің оның құрылысы мен қасиеттеріне әсері анықталды.

Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі: Лантан ортофосфаты ($LaPO_4$) негізіндегі материалдардың және наноматериалдардың қолдану аясы соңғы уақытта артуда. Жоғары балқу температурасы, химиялық тұрақтылығы, жылуфизикалық және термомеханикалық қасиеттеріне байланысты $LaPO_4$ негізінде отқатұрақты материалдар жасаудың болашағы зор. Жоғары дәрежелі механикалық қасиеттері мен басқа оксидті материалдармен біріге алуы лантан ортофосфатын конструктивті материалға негізделген композиционды материал алу үшін де қолдануға болады. $LaPO_4$ негізіндегі фазаның сілтілікжер иондар, актиноидтар және лантаноидтар иондарына қатысты үлкен изоморфтық көлемі, сонымен қатар химиялық және радиационды тұрақтылығы аталмыш материалдарды радиоактивті қалдықтарды иммобилизациялау бағытында да қолдануға болатынын меңзейді. Бұл материалдардың ішінде монацит құрылымды сирек жер элементтерінің фосфаттары ерекше қызығушылық тудыруда. Осындай негіздегі материалдар сонымен қатар биомедицина саласында радиоизотоптарды тасымалдаушы кызметінде де қолданылуы мүмкін.

Соңғы уақыттарда $LaPO_4$-ның кальций және стронций, сонымен қатар басқа да сілтілікжер элементтері иондарымен легірленуі негізіндегі материалдарды жоғары протонды өткізгіштер алу бойынша мәселелер зерттелінуде. Жоғары оптикалық қасиеттеріне байланысты люминицентті материалдар ретінде қолданып, оның негізінде дисплейге оптикалық панельдер, электронды-сәулелі түтікшелер және плазмалы панелдер жасауда қолданылуда. Бұл қосылыстар Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} иондары легірленген матрица ретінде жұмсалынады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты гидротермиялық әдіс арқылы лантан фосфатын алу және синтездеу шарттарына байланысты физико-химиялық қасиеттерінің өзгеру тәуелділігін анықтау; алынған қосылыстар негізінде кристалды қыш материалдар алу.

Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1) Лантан ортофосфатын әртүрлі әдістер арқылы алу, оның ішінде тұндыру әдісі және одан ары қарай термиялық өңдеу, жанама және тікелей қыздыру негізіндегі гидротермиялық синтездеу, сонымен қатар монацит құрылымды кристалды наноматериал алудың шарттарын анықтау.

2) Синтезделген монацит құрылымды лантан ортофосфаты $LaPO_4$ ұнтақтары арқылы кристалды керамикалық материал алудың оңтайлы технологиялық шарттарын анықтау.

3) Лантан ортофосфаты $LaPO_4$ негізінде алынған керамикалық материалдардың термиялық және физико-механикалық қасиеттерін анықтау.

4) Лантан ортофосфаты $LaPO_4$ негізіндегі нанокристалды материалдарды гидротермиялық өңдеу арқылы алу бойынша ұсыныстар беру.

5) $LaPO_4$ - YPO_4 жүйесіндегі фазатүзілуді зерттеу.

Зерттеу объектісі: лантан фосфаты ($LaPO_4$), $La_{1-x}Y_xPO_4$.

Ғылыми зерттеу нысаны: лантан фосфатының $LaPO_4$ гидротермалды синтезі, $LaPO_4$ негізіндегі керамикалық материалдардың термиялық және физико-химиялық қасиеттерін зерттеу, $LaPO_4$ - YPO_4 жүйесіндегі фазатүзілу

Зерттеу әдістері: Диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер жүргізу кезінде синтездеу мен зерттеудің келесі әдістері пайдаланылды: тікелей және жанама қыздырмалы гидротермиялық синтез; ұнтақты рентгенофазалық анализ; жоғарытемпературалық рентгенді дифракционды анализ; сканирлеуші электронды микроскоп және рентгеноспектралды микроанализ; термогравиметрия; дифференциалды термиялық анализ; ИҚ-спектроскопия; дилатометрия; гелийлі пикнометрия; микроқаттылығын, кеуектілігін және температураөткізгіштігін зерттеу;

Зерттеудің көздері мен зерттеу материалдары лантан ортофосфатының гидротермалды синтезі, фазалық ауысу, керамикалық материалдарды алу, сондай-ақ зерттеу тақырыбына қатысты жаратылыстанудың басқа салалары бойынша әдебиеттің 184 көзі болып табылады.

Ғылыми жаңалығы:

- Монацит құрылымды лантан ортофосфатының нанокристалды ұнтақтарын алудың және алынған ұнтақ негізінде кеуектілігі 5-7 %-ды керамикалық материалдар синтезінің технологиялық режимдері анықталынды;

- Моноқұрылымды лантан фосфатының құрылысы мен морфологиясына гидротермиялық өңдеу ұзақтығы, pH және температураның әсері анықталынды;

- Кеуектіліктің лезде ~5 %-ға дейін төмендеуіне және дәндердің кішігірім өсуіне (200-400 нм) лантан ортофосфаты наноұнтақтарының 1100°C температурада термиялық өңдеу әсер ететіні көрсетілді. Алынған материал

үшін жылуөткізгіштік ($\lambda_{(25°C)}$=3,2 Вт/м·К), микроқаттылық (H_v(25°С)=4,6±0,4 ГПа), Юнг модулі ($E_{(25°C)}$=132±9 ГПа), жарықтұрақтылығы (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1 МПа·м$^{1/2}$) мәндері анықталынды;

- Лантан метафосфатының қалдық фазасының болуы көрсетілген $LaPO_4$ материалдың қасиеттеріне айтарлықтай әсерін тигізбейтіні және де материалды конструкционды және жылуизоляцияларда 1500°С температураға дейін қолданудың мүмкіндігі көрсетілген. Сонымен қатар лантан метафосфатының қосалқы фазасы сызықты термиялық ұлғаю коэффицентінің синтездеу технологиялық параметрлерінен тәуелділігі үшін тұрақтандырушы әсер көрсетеді;

- Алынатын нанокристалды материалдардың фазалық құрылымына лантан фосфатын микротолқынды қыздырмалы гидротермиялық жағдайда иттриймен легірлеудің әсері анықталынды.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы: Лантан фосфатының гидротермиялық синтезі мен оның қосылыстарын иттриймен легірлеудің анықталған ерекшеліктері (фазалық өзгерістер, нанобөлшектердің өлшемдері мен формалары) лантан химиясына теориялық толықтама болса, ал керамика алу кезіндегі анықталған технологиялық режимдер лантан және лантан қосылыстарының химиялық технологиясына қатысты теориялық маңыздылыққа ие.

Практикалық құндылығы: Лантан фосфатының гидротермиялық синтезі және нанокристалды керамикалық материалдарды алу бойынша алынған нәтижелер инженерлік практикалық маңызға ие, себебі осы негізді алынған материалдар радиоактивті қалдықтарды сақтау мен иммобилизациялауда қолданылуы мүмкін. Лантанның жоғары эффективті қима көрсеткішімен күшті үйлесетін механикалық және физико-химиялық қасиеттеріне байланысты алынған материалдар ядролық энергетика мен уран өндірісіндегі радиоактивті қалдықтарды иммобилизациялау мақсатында және ионизирлеуші сәулелерден қорғаған ретінде қолдану болашағы үлкен.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:

1 Лантан фосфатының 520-540°С температурада байқалатын рабдофанды құрылыстан монацитті құрылысқа фазалық ауысуы нанобөлшектердің өлшемдерінің (10 нм) өзгеруінсіз жүреді. Рабдофан және монацит құрылысты лантан фосфатының ($LaPO_4$) 600°С дейінгі температурадағы нанокристалдарының түзілу процесі туынтектүзілу механизмі бойынша, ал 700°С температурадан кейін кристалдардың өсу процесі іске қосылады.

2 Кеуектіліктің лезде ~5 %-ға дейін төмендеуі және дәндердің кішігірім өсуі (200-400 нм) LaP_3O_9 қоспалы лантан ортофосфаты наноұнтақтарының 1100°С температурада термиялық өңдеу кезінде байқалады және материалдар үшін жылуөткізгіштік ($\lambda_{(25°C)}$=3,2 Вт/м·К), микроқаттылық (H_v(25°С)=4,6±0,4 ГПа), Юнг модулі ($E_{(25°C)}$=132±9 ГПа), жарықтұрақтылығы (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1 МПа·м$^{1/2}$) мәндерге ие. Сызықты термиялық ұлғаю коэффиценті материалды термоөңдеу режиміне тәуелділігі өте аз және (8,2±0,2)·10^{-6} К$^{-1}$ мәнге ие.

3. Лантан метафосфатының LaP_3O_9 (~7,5 көл.%) қалдық фазасының болуы фасфатты $LaPO_4$ материалдың жылуфизикалық, механикалық және

термомеханикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсерін тигізбейді, бұл аталған материалды конструкционды және жылуизоляцияларда 1500°C температураға дейін бірфазалы лантан фосфатының альтернативі ретінде қолдануға болатындығын көрсетеді.

4. pH өзгерісімен түзілген лантан ортофосфатының нанобөлшектерінің морфологиясы мен кристалиттердің өлшемдері де өзгереді. Гексогоналды құрылымнан моноклинді құрылымға фазалық ауысудың ең қысқа уақыты 210 °C температурада гидротермалды өңдеудің микротолқынды қыздыру кезінде байқалады.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 12 ғылыми мақалада жарияланды, соның ішінде:

- Thomson Reuters компаниясының (ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters) ақпараттық дерекқорына сәйкес халықаралық нөлдік импакт-факторы жоқ ғылыми журналдарда жарияланған екі мақалада;
- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған екі мақалада;
- шетелдік және республикалық халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда 8 баяндама тезисінде.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, төрт бөлімнен, пікірден, сондай-ақ 184 пайдаланылған әдебиет көздерінің тізімінен тұрады. Жұмыста 123 бет, 64 сурет және 10 кесте бар.

Диссертациялық зерттеудің нәтижелері бойынша келесі қорытындылар жасалды:

1) Гидротермиялық жағдайларда ортаның pH мәні, өңдеу температурасы, уақыты және әдісіне байланысты әртүрлі морфологиялық сипаттамалар, кристалды құрылыстар мен өлшемдерге ие лантан ортофосфатының нанокристалды бөлшектері снтезделді. 190°C температура мен pH=1 жағдайында гидротермалды өңдеу жоғары анизотропты квазибірөлшемді наноқұрылымдардың өсуіне әсер етеді. Монацит құрылымды лантан ортофосфатының наноталшықтары кристаллиттердің бағытталған бірлесіп өсу және қайтакристалдану механизмі бойынша туындайды.

2) Гексагональды $LaPO_4$ моноклинді фазаға ауыстыру үшін гидротермиялық өңдеудің минимум температурасы 190°C екені көрсетілген. Бұл эффект гексагоналды фазаның тұрақталуына алып келетін деидратациялау процесінің тежелуіне байланысты болуы мүмкін. Ең кіші өлшемге ие 7-8 нм нанокристаллитерді алу гидротермиялық өңдеудің әдісіне тәуелділі жоқ, және де аталған өлшем наноқұрылымды монацит m-$LaPO_4$ үшін берілген жағдай үшін ең кіші өлшем болып табылады. Құрылыстың трансформациялануының туынтектүзілуден кейінгі басты процесі гексагональді және аморфты фосфаттардан моноклинді лантан фосфатына массатасымалдануы болып табылады.

3) Флюидті микротолқынды қыздыру кезіндегі гидротермиялық өңдеу m-$LaPO_4$ негізіндегі нанокристалды материалдарды алу жылдамдығы және

алынған бөлшек өлшемдері бойынша автоклавты сырттан қыздыруға қарағанда жоғары көрсеткішке ие екендігі көрсетілген.

4) Лантан ортофосфаты 500°С дейінгі температурада құрылысындағы кристаллогидратты суды жоғалтатыны және 520-540°С температура аралығында монацитті құрылысқа трансформаланатындығы көрсетілген. Рабдофанды құрылыстан монацитті құрылысқа фазалық ауысуы нанобөлшектердің өлшемдерінің (10 нм) өзгеруінсіз жүреді. Рабдофан және монацит құрылысты лантан фосфатының ($LaPO_4$) 600°С дейінгі температурадағы нанокристалдарының түзілу процесі туынтектүзілу механизмі бойынша, ал 700°С температурадан кейін кристалдардың өсу процесі іске қосылады.

5) Лантан ортофосфатын иттримен легірлеу кезінде рабофан және монацаит фазасындағы элементарлы ұяшықтардың параметрлері иттридің концентрациясының өсуімен монотонды кішірейгені байқалды, бұл өз кезегінде қатты ерітіндінің түзілгендігін және рабдофан және монацит құрылымындағы лантан атомдарының салыстырмалы кішкентай иттрий атомдарымен ауысқандығын көрсетеді. Ксенотим ұяшықтарының параметрлері өзгеріссіз қалды, бұл лантан атомдарының ксенотим құрылысына кірмейтіндігін көрсетеді.

6) Кеуектіліктің лезде ~5 %-ға дейін төмендеуі және дәндердің кішігірім өсуі (200-400 нм) LaP_3O_9 қоспалы лантан ортофосфаты наноұнтақтарының 1100°С температурада термиялық өңдеу кезінде байқалады және материалдар үшін жылуөткізгіштік ($\lambda_{(25°C)}$=3,2 Вт/м·К), микроқаттылық (H_v(25°С)=4,6±0,4 ГПа), Юнг модулі ($E_{(25°C)}$=132±9 ГПа), жарықтұрақтылығы (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1 МПа·м$^{1/2}$) мәндерге ие. Сызықты термиялық ұлғаю коэффициенті материалды термоөңдеу режиміне тәуелділігі өте аз және (8,2±0,2)·10^{-6} К$^{-1}$ мәнге ие.

7) Лантан метафосфатының LaP_3O_9 (~7,5 % көл.) қалдық фазасының болуы фасфатты $LaPO_4$ материалдың жылуфизикалық, механикалық және термомеханикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсерін тигізбейді, бұл аталған материалды конструкционды және жылуизоляцияларда 1500°С температураға дейін бірфазалы лантан фосфатының альтернативі ретінде қолдануға болатындығын көрсетеді.

Міндеттерді шешудің толықтығын бағалау.

Диссертациялық жұмыстың мақсатына жету үшін қойылған барлық міндеттер толық көлемде орындалды. Гидротермалды әдіс арқылы монацит құрылымды лантан ортофосфаты синтезделді және құрылым ұнтақты РФА және ИҚ-спектроскопия әдістері арқылы нақтыланды. Алынған лантан ортофосфаты негізінде керамикалық материалдар алудың технологиялық шарттары анықталды. Физико-химиялық әдістер арқылы синтезделген фосфат ұнтақтарының сипаттамалары анықталды. Гидротермалды әдіс арқылы алынған монацит құрылымды $LaPO_4$ негізінде керамикалық материал алудың принципиалды сызбасы жасалынған.

Яғни, диссертациялық зерттеудің мақсаттарына жетті – гидротермалды өңдеу арқылы монацит құрылымды лантан ортофосфаты алынды, және де

керамикалық материалдар алынып, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелінді.

Диссертацияда ұсынылған шешімдердің техникалық және экономикалық тиімділігін бағалау. Осы диссертация аясында ұсынылған шешімдер радиациялық қалдықтарды иммобилизациялауға арналған кристалды матрицалар алудың негізі болуы мүмкін. Гидротермалды өңдеу монацит құрылымды лантан ортофосфатын алудың энергия шығымы аз әдісі болып табылады.