



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116102353 A

(43) 申请公布日 2023.05.12

(21) 申请号 202310049416.1

C04B 35/645 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.01

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路  
122号

(72) 发明人 季伟 吴章田 傅正义 王为民  
王皓 王玉成 张金咏 张帆  
张清杰

(74) 专利代理机构 湖北创融蓝图知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)  
42276

专利代理师 羊淑梅

(51) Int. Cl.

C04B 35/50 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

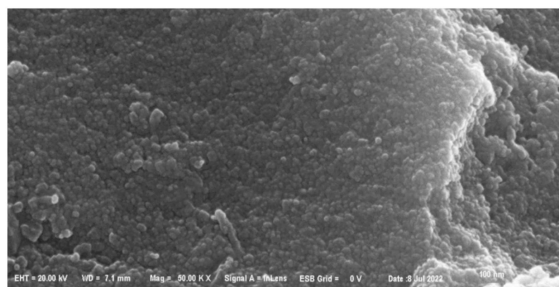
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于高放射性废物固化体烧结技术领域,具体提供了一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法,其中制备方法包括:用燃烧法制备纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷粉体;对粉体球磨后进行预压,获得生坯;将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;将装配体结构放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。该方案可以将 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材的晶粒尺寸控制在100纳米直到数十纳米以下,将对高放废物固化研究,尤其锕系元素固化处理具有巨大帮助,对核能事业的发展也将形成有力支撑。



1. 一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - S1,用燃烧法制备纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷粉体;
  - S2,对粉体球磨后进行预压,获得生坯;
  - S3,将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;
  - S4,将装配体结构放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。
2. 根据权利要求1所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S1中的燃烧法以甘氨酸为燃烧剂。
3. 根据权利要求1所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S2中球磨所采用的球磨介质为氧化锆球磨珠。
4. 根据权利要求1所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S2具体包括:
  - S21,在预压模具中放入预定量的研磨后的粉体;
  - S22,将预压模具中的粉末压制指定形状的生坯。
5. 根据权利要求4所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S2具体包括:将0.02g粒度为11nm高熵粉体装入组装模具中形成指定形状的生坯。
6. 根据权利要求1所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S4具体包括:
  - S41,将装配体放入多面顶压机中进行烧结;
  - S42,去除装配体中的模具,获得所需要极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。
7. 根据权利要求1所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S4中烧结参数为:

烧结压力为5-10GPa,烧结温度400~800℃,保温时间10-120min,升温速率为100℃/min,升压速率为33MPa/min,烧结完后快速冷却至室温,即可获得所需要极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。
8. 根据权利要求7所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,其特征在于,所述S4具体包括:将烧结完成后的装配体取出,并除去模具和残留Pt套筒,获得直径2mm、高度 $2 \pm 0.5$ mm的高熵陶瓷块材。
9. 一种如权利要求1-8任一项所述方法制备的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷,其特征在于,所述高熵陶瓷块体晶粒尺寸为100纳米直到数十纳米。
10. 根据权利要求9所述的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷,其特征在于,所述高熵陶瓷块体晶粒的硬度为11.56GPa,晶粒大小为12nm;或  
硬度为8.46GPa,晶粒大小为89nm;或  
硬度为4.1GPa,晶粒大小为11nm。

## 一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高放射性废物固化体烧结技术领域,更具体地,涉及一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 军用核退役设施、核电产生的乏燃料后处理将产生了大量的高放射性废物,裂变产物和锕系元素会对生物圈产生放射性危害。放射性废物安全有效的处置是世界各国关注的重要课题,也是核工业健康、可持续发展的重要保证。目前公认的较为安全的方法是将放射性废物固化后进行深地质处理。固化体应具有良好的机械强度和抗冲击性以确保固化体在运输、储存或处置过程中的搬运安全。废物成分通常十分复杂,这就意味着理想的废物相通常具有相对复杂的结构类型,具有许多不同大小和形状的配位多面体,并具有多种取代方案,以允许通过放射性核素取代实现电荷平衡化合物。 $A_2B_2O_7$ 是一种复杂晶型氧化物,A、B位离子可根据类质同相原理进行取代,为放射性核素进入烧绿石晶格提供依据,并且此类陶瓷具有优异的化学和机械稳定性。大剂量重离子辐照研究发现,锆基( $A_2B_2O_7$ )具有更稳定的抗辐照性能,B位锆离子形成了更稳定的缺陷萤石结构,在重离子辐照下展现出无序化的萤石结构而不是直接坍塌形成非晶化结构。因此,制备具有优良化学稳定性、抗辐照性能和机械性能的 $A_2B_2O_7$ 陶瓷固化体将有重要意义。

### 发明内容

[0003] 本发明针对现有技术中存在的如何制备具有优良化学稳定性、抗辐照性能和机械性能的 $A_2B_2O_7$ 陶瓷固化体的技术问题。

[0004] 本发明提供了一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,包括以下步骤:

[0005] S1,用燃烧法制备纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷粉体;

[0006] S2,对粉体球磨后进行预压,获得生坯;

[0007] S3,将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;

[0008] S4,将装配体结构放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。

[0009] 优选地,所述S1中的燃烧法以甘氨酸为燃烧剂。

[0010] 优选地,所述S2中球磨所采用的球磨介质为氧化锆球磨珠。

[0011] 优选地,所述S2具体包括:

[0012] S21,在预压模具中放入预定量的研磨后的粉体;

[0013] S22,将预压模具中的粉末压制成型指定形状的生坯。

[0014] 优选地,所述S2具体包括:将0.02g粒度为11nm高熵粉体装入组装模具中形成指定形状的生坯。

[0015] 优选地,所述S4具体包括:

[0016] S41,将装配体放入多面顶压机中进行烧结;

[0017] S42,去除装配体中的模具,获得所需要极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。

[0018] 优选地,所述S4中烧结参数为:

[0019] 烧结压力为5-10GPa,烧结温度400~800℃,保温时间10-120min,升温速率为100℃/min,升压速率为33MPa/min,烧结完后快速冷却至室温,即可获得所需要的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。

[0020] 优选地,所述S4具体包括:将烧结完成后的装配体取出,并除去模具和残留Pt套筒,获得直径2mm、高度 $2\pm 0.5$ mm的高熵陶瓷块材。

[0021] 本发明还提供了一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷,所述高熵陶瓷块体致密且晶粒尺寸为100纳米直到数十纳米。

[0022] 优选地,所述高熵陶瓷块体晶粒的硬度为11.56GPa,晶粒大小为12nm;或

[0023] 硬度为8.46GPa,晶粒大小为89nm;或

[0024] 硬度为4.1GPa,晶粒大小为11nm。

[0025] 有益效果:本发明提供的一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法,其中制备方法包括:用燃烧法制备纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷粉体;对粉体球磨后进行预压,获得生坯;将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;将装配体结构放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。该方案可以将 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材的晶粒尺寸控制在100纳米直到数十纳米以下,将对高放废物固化研究,尤其钢系元素固化处理具有巨大帮助,对核能事业的发展也将形成有力支撑。

## 附图说明

[0026] 图1为利用本发明所述的制备高熵陶瓷块体材料的方法获得的一种纳米晶高熵烧绿石块材断口SEM图;

[0027] 图2为利用本发明所述的制备高熵陶瓷块体材料的方法获得的一种纳米晶高熵烧绿石块材断口TEM图;

[0028] 图3为利用本发明所述的制备纳米高熵陶瓷块体材料的方法获得的第三种纳米晶高熵烧绿石块材断口SEM图。

## 具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0030] 本发明实施例提供了一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法,包括以下步骤:

[0031] S1,用燃烧法制备纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷粉体;燃烧法以甘氨酸为燃烧剂。

[0032] S2,对粉体进行先球磨后进行预压,获得生坯;球磨介质为氧化锆球磨珠。

[0033] S3,将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;具体地,在预压模具中放入适量的研磨后的粉末;将预压模具中的粉末压制成一定形状的生坯。

[0034] S4,将装配体结构放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。具体地,将装配体放入多面顶压机中进行烧结;去除装配体中的模具,获得所需要的极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵块材。

[0035] 其中,烧结压力为5-10GPa,烧结温度400~800℃,保温时间10-120min,升温速率为100℃/min,升压速率为33MPa/min。快速冷却至室温,获得所需要的 $A_2B_2O_7$ 结构极细纳米

高熵陶瓷块体。高熵陶瓷块体晶粒尺寸控制在100纳米直到数十纳米几近全致密。

[0036] 下面针对不同的工艺分成3个实施例对极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷制备方法进行详细阐述。

[0037] 实施例1

[0038] 如图1所示,一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法,该方法具体包括如下步骤:

[0039] 1) 用燃烧法制备纳米 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷粉体;

[0040] 其中的燃烧法以甘氨酸为燃烧剂;

[0041] 2) 对制备的纳米的粉末球磨后进行预压,获得生坯;

[0042] 球磨介质为氧化锆球磨珠;

[0043] 将0.02g粒度为11nm高熵粉体装入组装模具中形成一定形状。

[0044] 3) 将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;

[0045] 3.1) 将预压模具中的粉末压制成一定形状的生坯。

[0046] 3.2) 将样品置入八面体模具内以适应碳化钨二级砧的切角。

[0047] 4) 将模具放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ 块材。

[0048] 4.1) 将装配体放入多面顶压机中进行烧结;

[0049] 烧结压力为10GPa,烧结温度600°C,保温时间10min,升温速率为100°C/min,升压速率为33MPa/min,快速冷却至室温。

[0050] 4.2) 去除装配体中的模具,获得所需要的极细纳米 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵块材。

[0051] 将烧结完成后的装配体取出,并除去模具和残留Pt套筒,获得直径2mm、高度 $2 \pm 0.5$ mm的高熵陶瓷块材。

[0052] 对制备的如图1、2所示的高熵陶瓷块材进行检测,其硬度为11.56GPa致密陶瓷,晶粒大小约12nm。

[0053] 实施例2

[0054] 一种极细纳米 $A_2B_2O_7$ 结构高熵陶瓷及其制备方法该方法具体包括如下步骤:

[0055] 1) 用燃烧法制备纳米 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷粉体;

[0056] 其中的燃烧法以甘氨酸为燃烧剂;

[0057] 2) 对制备的纳米的粉末球磨后进行预压,获得生坯;

[0058] 球磨介质为氧化锆球磨珠;

[0059] 将0.02g粒度为11nm高熵粉体装入组装模具中形成一定形状。

[0060] 3) 将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;

[0061] 3.1) 将预压模具中的粉末压制成一定形状的生坯。

[0062] 3.2) 将样品置入八面体模具内以适应碳化钨二级砧的切角。

[0063] 4) 将模具放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ 块材。

[0064] 4.1) 将装配体放入多面顶压机中进行烧结;

[0065] 烧结压力为10GPa,烧结温度800°C,保温时间10min,升温速率为100°C/min,升压

速率为33MPa/min,快速冷却至室温。

[0066] 4.2) 去除装配体中的模具,获得所需要的极细纳米(La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>高熵块材。

[0067] 将烧结完成后的装配体取出,并除去模具和残留Pt套筒,获得直径2mm、高度2±0.5mm的高熵陶瓷块材。

[0068] 对制备的高熵陶瓷块材进行检测,其硬度为8.46GPa致密陶瓷,晶粒大小约89nm。

[0069] 实施例3

[0070] 如图2所示,一种制备极细纳米高熵(La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>陶瓷块体材料的方法,该方法具体包括如下步骤:

[0071] 1) 用燃烧法制备纳米(La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>高熵陶瓷粉体;

[0072] 其中的燃烧法以甘氨酸为燃烧剂;

[0073] 2) 对制备的纳米的粉末球磨后进行预压,获得生坯;

[0074] 球磨介质为氧化锆球磨珠;

[0075] 将0.02g粒度为11nm高熵粉体装入组装模具中形成一定形状。

[0076] 3) 将生坯装配在超高压烧结模具中形成装配体结构;

[0077] 3.1) 将预压模具中的粉末压制成一定形状的生坯。

[0078] 3.2) 将样品置入八面体模具内以适应碳化钨二级砧的切角。

[0079] 4) 将模具放入烧结炉内烧结,获得所需要的高熵(La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>块材。

[0080] 4.1) 将装配体放入多面顶压机中进行烧结;

[0081] 烧结压力为10GPa,烧结温度400℃,保温时间10min,升温速率为100℃/min,升压速率为33MPa/min,快速冷却至室温。

[0082] 4.2) 去除装配体中的模具,获得所需要的极细纳米(La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>高熵块材。

[0083] 将烧结完成后的装配体取出,并除去模具和残留Pt套筒,获得直径2mm、高度2±0.5mm的高熵陶瓷块材。

[0084] 对制备的如图3所示的高熵陶瓷块材进行检测,其硬度为4.1GPa致密陶瓷,晶粒大小约11nm。

[0085] 本发明实施例还提供了一种如前所述方法制备的极细纳米A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>结构高熵陶瓷,所述高熵陶瓷块体致密且晶粒尺寸为100纳米直到数十纳米。

[0086] 其中,高熵陶瓷块体晶粒的硬度为11.56GPa,晶粒大小为12nm;或

[0087] 硬度为8.46GPa,晶粒大小为89nm;或

[0088] 硬度为4.1GPa,晶粒大小为11nm.

[0089] 本发明的显著效果在于:本发明所述的一种极细纳米高熵烧绿石陶瓷块体材料的方法,可以将高熵烧绿石陶瓷块体材料的晶粒控制在100纳米直到数十纳米,将对高放废物固化研究,尤其锕系元素固化处理具有巨大帮助,对我国核能事业的发展也将形成有力支撑。

[0090] 尽管已描述了本发明的优选实施例,但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造概念,则可对这些实施例作出另外的变更和修改。所以,所附权利要求意欲解释为包括优选

实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

[0091] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包括这些改动和变型在内。

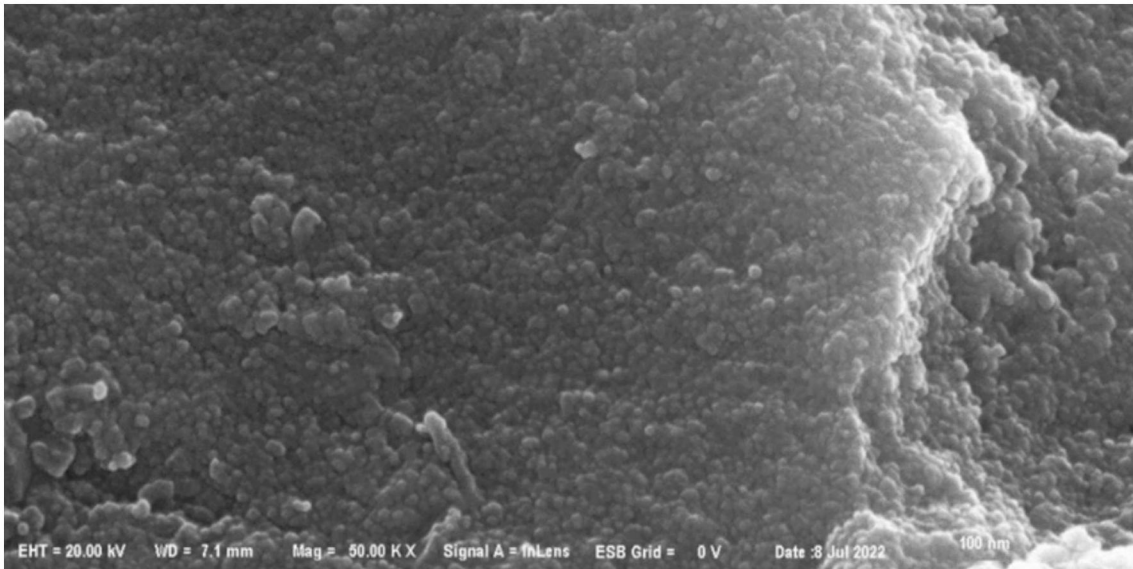


图1



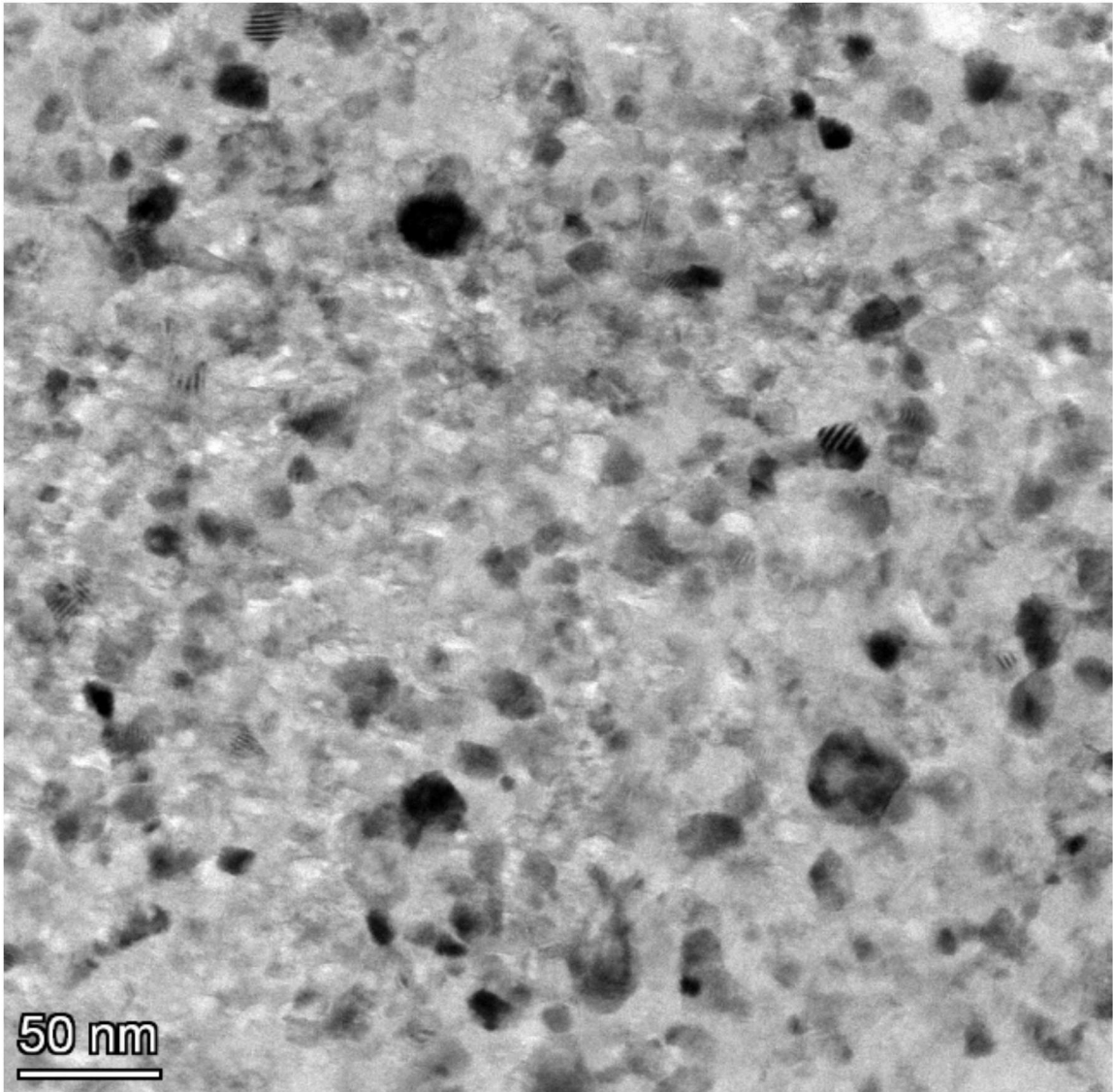


图2

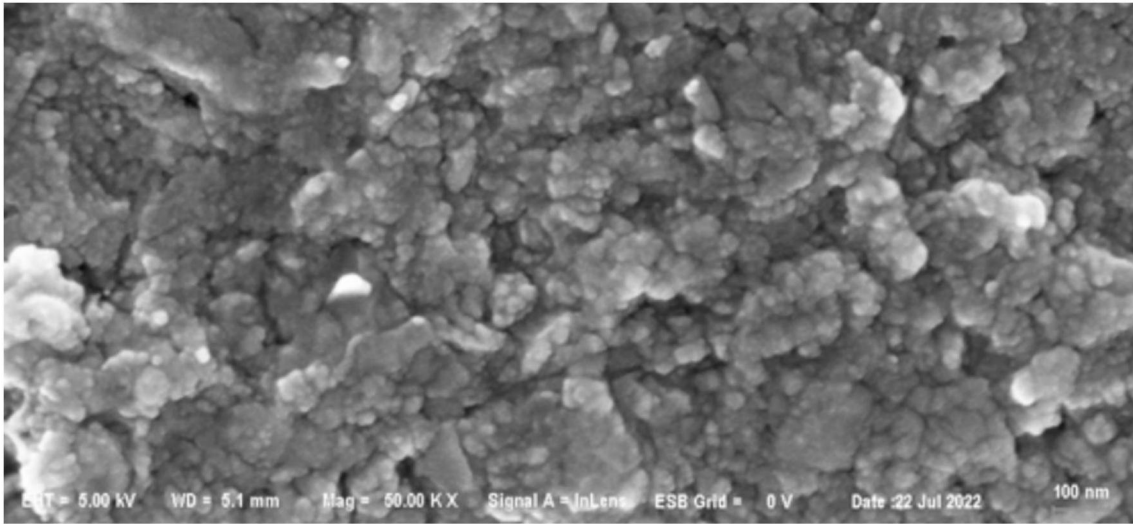


图3