

**Изоморфизм тория и церия в структуре ферритного граната:
влияние примесей и температуры
Лившиц Т.С., Урусов В.С.
Мл. научн. сотр. ИГЕМ РАН, академик**

Введение

Фазы со структурой, производной от гранатовой, рассматриваются в качестве матриц для иммобилизации актинидных высокоактивных отходов. Одним из важнейших требований, предъявляемых к консервирующим матрицам, является высокая изоморфная емкость их структуры в отношении различных компонентов отходов: актинидов и редких земель, продуктов коррозии (элементов группы железа), технологических контаминантов (Si, Na, Al). Для исследования в настоящей работе выбраны ферритные гранаты, тетраэдрические позиции структуры которых заселены ионами Fe^{3+} . Такие соединения характеризуются наибольшей емкостью в отношении компонентов актинидных отходов (Yudintsev *et al.*, 2002; Ioudintseva, 2005). Ряд актуальных вопросов в отношении состава этих фаз до сих пор остается нерешенным. К ним относятся емкость структуры ферригранатов в отношении компонентов-примесей и их влияние на содержание актинидов и редких земель. Цель работы заключается в изучении емкости структуры ферритных гранатов в отношении Ce^{4+} и Th^{4+} в зависимости от изменений состава шихты (введение Al_2O_3 , Na_2O и SiO_2). В ториевых системах проверено также влияние температуры синтеза.

Экспериментально-методическая часть

Методом холодного прессования-спекания синтезированы образцы с целевыми фазами ферритных гранатов. Шихты состояли из ThO_2 , CeO_2 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2CO_3 и CaCO_3 , где Th^{4+} и Ce^{4+} служили имитаторами четырехвалентных актинидов (U, Np, Pu), Gd^{3+} – трехвалентных (Am, Cm) и, как La^{3+} , представлял также редкоземельную часть фракционированных отходов. Синтез образцов происходил в результате прессования оксидных смесей при комнатной температуре и давлении 200 МПа и спекании при 1200, 1300 и 1400 °С в течение 5 часов на воздухе. Составы образцов определялись на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром "Link ISIS". Структурные исследования образцов проведены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Rigaku D/Max 2200» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В гранатах с общей формулой $(\text{Ca}_{1.5}\text{GdTh}_{0.5})(\text{ZrFe})\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ исследовался изовалентный изоморфизм по схеме $^{\text{IV}}[\text{Fe}^{3+}] \leftrightarrow ^{\text{IV}}[\text{Al}^{3+}]$. В гранатах $[(\text{Ca}_{1.5-x}\text{Na}_x(\text{Gd},\text{La})\text{Ce}_{0.5})(\text{ZrFe})(\text{Fe}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{12}]$ изучались гетеровалентные замещения по схеме: $^{\text{VIII}}[\text{Ca}^{2+}] + ^{\text{IV}}[\text{Fe}^{3+}] \leftrightarrow ^{\text{VIII}}[\text{Na}^{+}] + ^{\text{IV}}[\text{Si}^{4+}]$.

$(Ca_{1.5}GdTh_{0.5})(ZrFe)Fe_{3-x}Al_xO_{12}$, «х» = 1, 2, 3: влияние состава. Образцы, полученные при 1300 °С, сложены гранатом (95, 90 и 85 % от общего объема образцов) и ThO₂ (торианитом). По мере увеличения значения «х» от 1 до 3 наблюдается увеличение количества торианита с 5 до 15 % от общего объема образцов, а также уменьшение содержаний оксида тория в составе граната с 15 до 10 мас. %.

$(Ca_{1.5}GdTh_{0.5})(ZrFe)Fe_{3-x}Al_xO_{12}$, «х» = 1, 2, 3: влияние температуры. Образцы, полученные при 1200 °С, также состоят из граната и ThO₂. С увеличением значения «х» количество оксида тория в образцах увеличивается, а содержание в гранатах ThO₂ снижается на 5 мас. %. Повышение температуры синтеза до 1400 °С приводит к образованию дополнительной фазы перовскита с общей формулой (Ca,Th,Gd)(Fe,Al)O₃. В состав перовскита входит до 35 мас. % ThO₂.

$(Ca_{1.5-x}Na_xGdTh_{0.5})(ZrFe)(Fe_{3-x}Si_x)O_{12}$, «х» = 0.25, 0.5, 0.75: влияние состава. Образцы, полученные при 1200 °С, сложены гранатом (90, 90 и 80 % от общего объема образцов), торианитом (5, 5 и 10 %) и гематитом (менее 5 %). В образцах со значениями «х» = 0.5 и 0.75 присутствуют также тетрагональная модификация ZrO₂ (менее 5 %) и стекло (1–2 % и 5 %). Содержание Na₂O не превышает 1.5 мас. % в гранатах всех образцов. Количество оксида кремния изменяется от 1.1 до 1.9 мас. %. Близкие содержания Na₂O в гранатах образцов свидетельствует о достижении предела изоморфного вхождения этого компонента в структуру фазы. Оставшиеся количества Na₂O и SiO₂ входят в стекло. Кроме того, стекло по сравнению с гранатом обеднено Ca, Gd, Zr и Fe. Торий распределен между этими фазами сравнительно равномерно. Содержание ThO₂ в гранатах с изменением состава исходной шихты снижается с 12 до 9 мас. %.

$(Ca_{1.5-x}Na_xGdTh_{0.5})(ZrFe)(Fe_{3-x}Si_x)O_{12}$, «х» = 0, 0.25, 0.5: влияние температуры. В образцах, полученных при 1300 °С, обнаружены гранат (80 и 70 % от общего объема образцов), тетрагональный оксид циркония с примесью гадолиния и тория (5 % и 10%), гематит (менее 5 %), торианит (5 %) и стекло (5 % и 10 %). Составы гранатов обоих образцов близки по содержанию Na₂O и SiO₂: количества этих компонентов не превышают 1 и 4 мас. %. Основными компонентами стекла являются Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃ и ThO₂. При увеличении содержания в составе исходной шихты Na₂O и SiO₂ количество CaO и ThO₂ в гранатах уменьшается с 7.5 до 4.5 мас. % и с 6.2 до 3.6 мас. % соответственно.

Заключение

Структура ферритных гранатов, как показали проведенные исследования, способна изоморфно вмещать такие элементы-примеси, как Al, Na, Si. Изоморфная емкость ферритных гранатов в отношении оксида алюминия составляет 20 мас. % и не зависит от изменения температуры синтеза. В тоже время содержания Na₂O и SiO₂ в гранатах составляют при температуре синтеза 1200 °С 1.5 мас. % для обоих компонентов, а при

температуре 1300 °С до 1.5 и 4 мас.% соответственно. Изменение содержания элементов примесей в гранате влияет на изоморфную емкость его структуры в отношении оксидов тория и церия. Увеличение содержания оксида алюминия приводит уменьшению растворимости ThO₂ в структуре граната с 15 до 10 мас.%. С увеличением содержания Na₂O и SiO₂ емкость решетки гранатов в отношении ThO₂ и CeO₂ снижается с 12 до 9 и с 8 до 6 мас.% соответственно. В то же время лантан и гадолиний ведут себя противоположным образом. Их содержание в гранатах возрастает с увеличением содержания кремния на 3-4 мас.%. Постоянство содержаний Na₂O в ферритных гранатах изученных составов свидетельствует о достижении предела растворимости данного компонента в гранате, причем повышение температуры синтеза существенно не повлияло на его значение.

Повышение температуры синтеза приводит к появлению в системе с алюминием дополнительной фазы перовскита, но не оказывает существенного влияния на емкость граната в отношении ThO₂. В тоже время повышение температуры спекания образцов в системе с Na и Si влияет на содержание SiO₂ в гранатах. В образцах, полученных при 1300 °С, количество оксида кремния более чем в 2 раза превышает его количество в образцах, синтезированных при 1200 °С. Увеличение содержания SiO₂ приводит к снижению растворимости ThO₂ в высокотемпературных гранатах в 1.5 раза до 5 мас.%, тогда как в образцах, полученных при 1200 °С, содержание ThO₂ достигает 12 и 9 мас.% соответственно. Введение Na₂O и SiO₂ в состав гранатовых образцов приводит к понижению температуры плавления смесей. Об этом свидетельствует появление в образцах стекла.

Проведенные исследования показывают возможность синтеза ферритных гранатов со значительными содержаниями актинидов, редких земель и элементов-примесей и, следовательно, перспективность их использования для иммобилизации актинидсодержащих высокоактивных отходов сложного состава.

Литература

1. Ioudintseva T.S. Thorium solubility in the garnet structure phases // Proceed. 35th Journées des Actinides. Vienna: Vienna University, 2005. P–32.
2. Yuditsev S.V., Lapina M.I., Ptashkin A.G. et al. Accommodation of uranium into the garnet structure // Proceed. of sympos. “Sci. Bas. Nucl. Waste Managem. – XXV”. Warrendale: MRS, 2002. V. 713. P. 477–480.