

УДК 548.32:549.621.99:621.039.7

Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов, О.А. Вишневський, Ю.О. Литвиненко

ФАЗОВИЙ СКЛАД ФЕРИТГРАНАТОВИХ КЕРАМІК РЯДУ $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ТА ЇХ ІЗОМОРФНА ЄМНІСТЬ ДО ЛАНТАНОЇДІВ

Досліджено фазовий склад феритгранатових керамік ряду $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 2,8$). В продуктах синтезу виявлено фази зі структурою гранату і перовськіту, а також незначні домішки гематиту (за $x = 2,8; 2,4$). Гранат як єдину фазу в продуктах синтезу виявлено у випадку, коли $x \approx 2$. Склад отриманого зразка ($\text{Ca}_{2,00}\text{La}_{1,01}\text{Zr}_{1,97}\text{Fe}_{3,04}\text{O}_{12}$) практично не відрізняється від цільового, а ізоморфна ємність до лантану (за La_2O_3) складає 25 мас. %. У межах $1 \leq x \leq 1,8$ і $2 < x < 2,8$ встановлено наявність фаз гранату і перовськіту. Перовськіт як фаза, що домінує, існує в межах $1 \leq x \leq 1,4$ і $2,4 \leq x \leq 2,8$, а гранат — $1,4 < x < 2,7$. У межах $2,0 < x \leq 2,8$ утворюється перовськіт на основі CaZrO_3 , а в межах $1,0 \leq x < 2,0$ — на основі LaFeO_3 . Для зразка з $x = 2,8$ поряд з перовськітом виявлено також фазу на основі $\text{ZrO}_{2\text{куб}}$, яка стабілізована CaO (5,6–6,1 %) з La_2O_3 (<1 %) і відповідає формулі $(\text{Zr}_{0,89}\text{Ca}_{0,12}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{0,06})\text{O}_2$.

E-mail: igns@i.com.ua

Вступ. Для забезпечення довгострокового безпечного зберігання, транспортування і захоплення рідких радіоактивних відходів передбачається обов'язкове переведення їх у затверділий стан [15]. На сьогодні для затвердіння фракціонованих рідких високоактивних радіоактивних відходів (ВВАВ) від переробки відпрацьованого ядерного палива запропоновано низку методів, в тому числі — холодного пресування і спікання (ХПС) механічно активованої суміші оксидів (компонентів матриці й кальцинату ВВАВ — радіоактивних актиноїдів і лантаноїдів) для синтезу мінералоподібних керамічних матриць на основі феритгранатів [9]. У роботі [10] показано високу стабільність феритгранатів до процесів вилуговування в умовах радіаційного α -опромінення, що забезпечує надійну і довгострокову фіксацію найбільш небезпечних радіонуклідів. Важливою характеристикою керамічних матриць, що впливає на властивості отриманих матеріалів, є їх фазовий склад та ізоморфна

ємність до радіонуклідів й інших компонентів відходів (наприклад, Zr, Fe та ін.). Деякі попередні результати таких досліджень для лантанових цирконатних феритгранатів наведено нами в роботі [7].

Мета статті — викладення результатів дослідження фазового складу та ізоморфної ємності лантаноїдів феритгранатових керамік ряду $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 2,8$) до лантаноїдів. Лантан за своєю електронною будовою, хімічними властивостями і близьким іонним радіусом слугував імітатором радіоактивних тривалентних актиноїдів і лантаноїдів, що присутні у ВВАВ.

Синтез мінеральних матриць на основі феритгранатів. Для синтезу керамік на основі феритгранатів з метою надійної фіксації (імобілізації) радіоактивних актиноїдів і лантаноїдів використовують метод ХПС вихідних оксидів [10, 11]. Метод ХПС з використанням у якості шихти вихідних оксидів найпростіший і універсальний, але йому властиві недоліки термодинамічного та кінетичного характеру. Зокрема, відсутність рівноваги в кінцевих продуктах синтезу призводить до наявності компонентів

© Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов, О.А. Вишневський,
Ю.О. Литвиненко, 2009

вихідної шихти або утворення проміжних (метастабільних) фаз, що погіршує властивості отриманих керамік. Він не завжди забезпечує високу ступінь однорідності шихти (для її досягнення пресування, термообробку та подрібнення шихти в сухих умовах у більшості випадків проводять багаторазово) та відтворення властивостей кінцевих продуктів синтезу. Крім того, він потребує тривалої термообробки (десятки і більше годин) за умови підтримання високої температури (1300—1400 °С і вище).

У роботі застосовано метод ХПС, заснований на використанні термообробленої шихти сумісноосаджених компонентів (гідроксикарбонатів), отриманої у "мокрих" умовах. Шихта — високооднорідні полікристалічні порошки, одержані за відносно невисоких значень температури (нижчої на кілька сотень градусів від застосованої до вихідних оксидів), що є більш придатними до керамічного спікання за рахунок отримання фаз мінімального розміру (як правило, кілька мікрметрів).

Зниження температури під час отримання вихідної шихти методом термообробки сумісноосаджених компонентів пояснюється двома причинами [3]: 1 — утворенням проміжних сполук необхідного складу вже на стадії сумісного осадження. Саме у цьому випадку під час термообробки шихти відбувається кристалізація останньої з втратою легких компонентів; 2 — утворенням тонкої суміші гідратованих оксидів, карбонатів, оксалатів, які у процесі нагрівання взаємодіють між собою практично за бездифузійним механізмом.

При цьому забезпечується рівномірний розподіл як основних компонентів, так і необхідних легувальних домішок на "молекулярному" рівні [1], що дозволяє одержувати однорідний за хімічним складом кінцевий продукт зі стабільними фізико-хімічними властивостями.

Вихідні речовини. Для осадження шихти гранату готували аміачно-карбонатний буфер: до 1 л 1 М розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ додавали 6 мл 12 М розчину NH_4OH . Значення рН такого буферного розчину складає біля 9,1. Для осадження 2 г шихти цільового складу використовували 300 мл буферу, в який додавали 1400 мл води. Перемішуючи отриманий розчин у нього вливали розраховану суміш розчинів солей металів (нітратів) визначеної концентрації. Після осадження розчин з осадом нагрівали до кипіння, охолоджували до кімнатної температури, фільтрували і висушували. Величина рН

після осадження і кип'ятіння складала 8,6—8,7. Проба підкисленого маточного розчину на Fe^{3+} за допомогою $(\text{SCN})^-$ іону була від'ємна. Са, РЗЕ і Zr за таких умов осаджуються повністю. Схема установки для безперервного осадження шихти СОК, що ми використовували проводячи експерименти, наведена на рис. 1.

Апаратура і методика досліджень. Повітряно-суху суміш, що була термічно оброблена в лабораторній силітовій печі СОУЛ-0251 за 800 °С впродовж 1—1,5 год для видалення основної маси оксидів азоту, пресували в таблетки діаметром 12 мм і товщиною 3—4 мм під тиском 200—400 МПа, піддавали термічній обробці на повітрі за температури 1200 °С з ізотермічною витримкою 2 год і вільно охолоджували до кімнатної температури. За таких умов синтезу фазовий склад, параметри елементарної комірки фаз та їхній хімічний склад в отриманих кераміках не змінюються, тобто фази перебувають у термодинамічній рівновазі.

Методи аналізу. Продукти експериментів досліджено з застосуванням рентгенівського порошкового методу на установці ДРОН-3,0 з випромінюванням $\text{Cu K}\alpha$ і Ni фільтром (швидкість зйомки складала 4 °/хв., напруга 30 кV, струм 30 мА, діапазон зйомки $2\theta = 20—70^\circ$) та на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300*

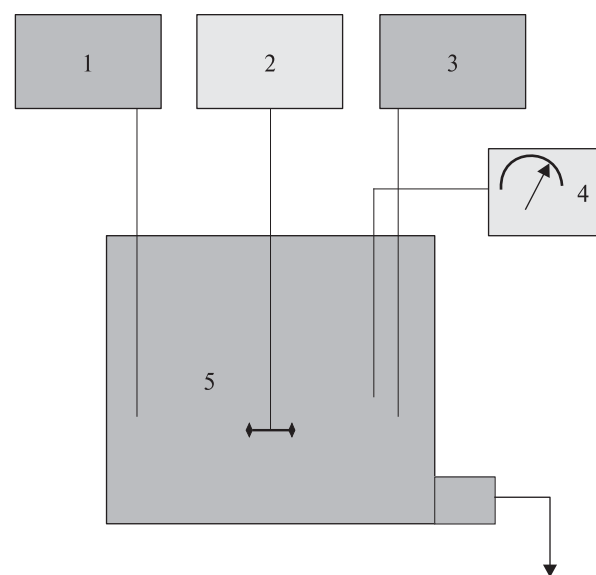


Рис. 1. Схема установки для отримання шихти сумісноосаджених компонентів: 1, 3 — ємності для вихідних розчинів суміші неорганічних солей і осаджувача, 2 — перемішувач, 4 — рН-метр, 5 — реактор

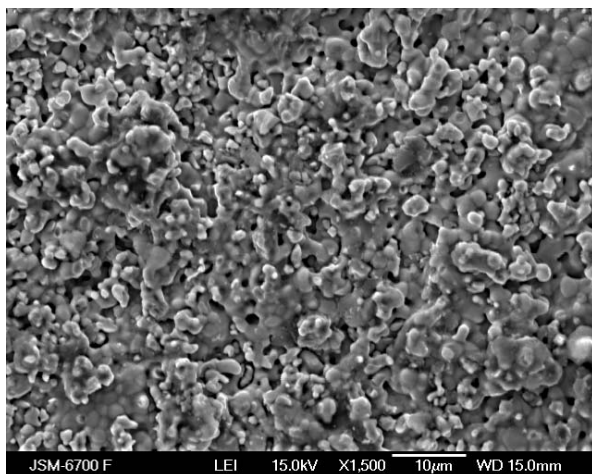


Рис. 2. СЕМ-зображення неpolірованої гранатової кераміки на основі цільового складу $\text{Ca}_2\text{La}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, що підлягала термообробці за 1200°C впродовж 2 год (зр. 1Н, табл. 1)

("JEOL", Японія). Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу фаз виконувалось за прискорювальної напруги 15 кВ, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А та діаметра зонда 1—2 мкм. В якості стандартів під час аналізу використовували чисті метали — для Zr, Gd, Fe та синтетичні сполуки LaB_6 , CaF_2 — для La та Ca відповідно. Розрахунок значень концентрації елементів здійснювали за методом ZAF-корекції. Для ідентифікації фаз використовували базу даних рентгенівських характеристик [4].

Валентний стан заліза в феритгранатах подібного складу раніше був визначений нами за допомогою методу месбауерівської спектро-

скопії [8]. Отримані дані свідчать про тривалентний стан заліза.

Результати та їх обговорення. За температури термообробки 800°C порошки являли собою глобули розміром 0,01—0,05 мкм. Підвищення температури спричиняє коагуляцію і зростання глобул до 1,5—2,5 мкм, вірогідно, за рахунок зміни поверхневої енергії частинок порошку. Після термообробки спресованої шихти СОК під тиском 200—400 МПа за 1100 — 1200°C частинки порошку утворюють конгломерат, який складається з суміші зціплених глобул невизначеної форми і різної дисперсності (рис. 2).

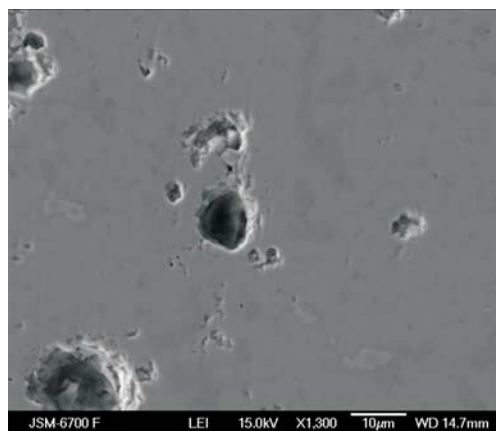
За даними рентгенофазового аналізу, в продуктах синтезу виявлено фази зі структурою гранату і перовськіту, дифракційні картини яких типові для природного Zr-вмісного гранату кімцеїту (картка № 13-130 бази PS-PDF [4]) та синтетичних CaZrO_3 і LaFeO_3 з перовськітовою структурою (картка № 13-307 бази PS-PDF). Параметри елементарних комірок зразків гранату і перовськіту наведено у табл. 1. Основними міжплощинними відстанями головних відбитків гранату в порядку зменшення їх інтенсивностей є: $d_{420} = 0,285 \div 0,287$ нм; $d_{422} = 0,259 \div 0,263$; $d_{642} = 0,170 \div 0,172$; $d_{400} = 0,317 \div 0,320$ нм. Для перовськітової фази основними міжплощинними відстанями є: $d_{110} = 0,277 \div 0,282$; $d_{200} = 0,196 \div 0,200$; $d_{220} = 0,139 \div 0,142$ нм.

На рентгенодифракційній картині зразка з $x = 1$ (зр. 9Н, табл. 1, вміст La_2O_3 — 39,51 мас. %),

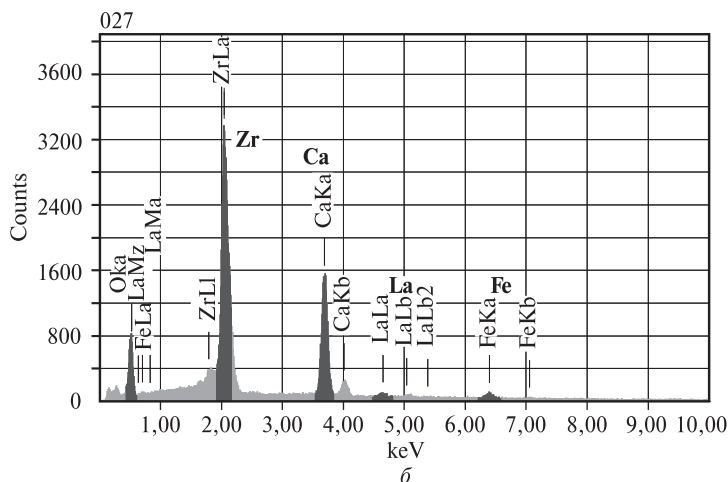
Таблиця 1. Фазовий склад La-вмісної феритгранатової кераміки ряду $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 2,8$) та параметри елементарної комірки фаз

Номер зразка	Формула цільової сполуки	Фазовий склад	Параметри комірки фази, нм	
			гранат	перовськіт
1-0,2Н	$\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Zr}_{2,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_{12}$	ПС >>> КО > Гр, Гем*	1,2700 (4)	0,4000 (3)
1-0,6Н	$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{2,4}\text{Zr}_{2,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_{12}$	Гр >>> ПС, Гем*	1,2793 (2)	0,4004 (1)
1-0,8Н	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Zr}_{2,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_{12}$	Гр >>> ПС	1,2810 (2)	0,4001 (1)
1Н	$\text{La}_{1,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{Fe}_{3,0}\text{O}_{12}$	Гр	1,2803 (3)	—
13Н	$\text{La}_{1,2}\text{Ca}_{1,8}\text{Zr}_{1,8}\text{Fe}_{3,2}\text{O}_{12}$	Гр >> ПС	1,2823 (2)	$\approx 0,392$
14Н	$\text{La}_{1,4}\text{Ca}_{1,6}\text{Zr}_{1,6}\text{Fe}_{3,4}\text{O}_{12}$	Гр >> ПС	1,2828 (3)	0,3921 (2)
15Н	$\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{1,4}\text{Zr}_{1,4}\text{Fe}_{3,6}\text{O}_{12}$	Гр > ПС	1,2822 (1)	0,3926 (2)
16Н	$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{1,2}\text{Zr}_{1,2}\text{Fe}_{3,8}\text{O}_{12}$	ПС > Гр	1,2831 (3)	0,3932 (1)
9Н	$\text{La}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Zr}_{1,0}\text{Fe}_{4,0}\text{O}_{12}$	ПС >> Гр	1,2817 (4)	0,3927 (1)
10Н-Gd _{1,5}	$\text{Gd}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_{12}$	Гр >> ПС	1,2520 (5)	0,3924 (1)
10Н	$\text{Gd}_{1,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{Fe}_{3,0}\text{O}_{12}$	Гр	1,2703 (4)	—

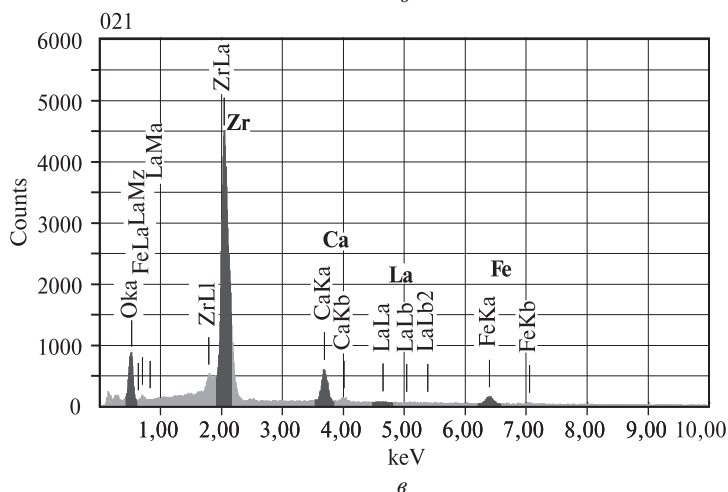
Примітка. Гем — гематит; Гр — гранат; ПС — перовськіт, КО — кубічний оксид. Похибки, наведені у дужках, відносяться до останнього знаку; * — ідентифіковано за допомогою методу рентгеноспектрального аналізу.



a



б



в

Рис. 3. СЕМ-зображення кераміки цільового складу $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Zr}_{2,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_{12}$ (а), ЕДС-спектр перовськітової фази (б) і фази на основі ZrO_2 (в) (зр. 1-0,2Н, табл. 1)

за даними відносних співвідношень інтенсивностей головних відбитків, значно переважає перовськітова фаза. Зі зменшенням вмісту в зразках La (до $x = 1,6$; зр. 14Н, вміст La_2O_3 — 29,00 мас. %) основні найбільш інтенсивні рефлекси перовськітової фази на дифрактограмах зберігають своє положення (d_{110} та ін.), але спостерігаються і деякі зміни: зникають менш інтенсивні рефлекси перовськіту (d_{100} , d_{111} , d_{220} , d_{210}), з'являється новий рефлекс гранату (d_{332}) і значно підвищується інтенсивність основних рефлексів гранатової фази, тобто гранат стає основною фазою в зразках, коли x дорівнює 1,4 та 1,6. Тим не менш, в них залишається досить суттєвий вміст перовськіту (до 30 %). У ході подальшого зменшення вмісту La ($x = 1,8$; зр. 13Н, вміст La_2O_3 — 25,27 мас. %), вміст перовськітової фази не перевищує 5–8 %. Зразок з $x = 2,0$ (зр. 1Н, табл. 1, вміст La_2O_3 — 21,41 мас. %) дає типову для монофазного гранату рентгенодифракційну картину з незначними відхиленнями за раху-

нок особливостей складу, яка в основному співпадає з еталонними значеннями для природного кімцеїту [12]. Монофазність зразка і його склад підтверджується месбауєрівським спектром ядер ^{57}Fe , змодельованим одним дублетом [8].

Таблиця 2. Хімічний склад та формули перовськітової фази зразка 1-0,2Н (табл. 1)

Оксиди/іони	1-0,2Н	
	Хімічний склад, мол. %	
	1-0,2Н-028	1-0,2Н-014
CaO	29,51	30,01
Fe ₂ O ₃	3,31	3,29
La ₂ O ₃	3,50	2,69
ZrO ₂	63,68	64,01
Формули, розраховані на 3 атоми кисню		
Ca ²⁺	0,95	0,97
Fe ³⁺	0,07	0,07
La ³⁺	0,04	0,03
Zr ⁴⁺	0,94	0,94

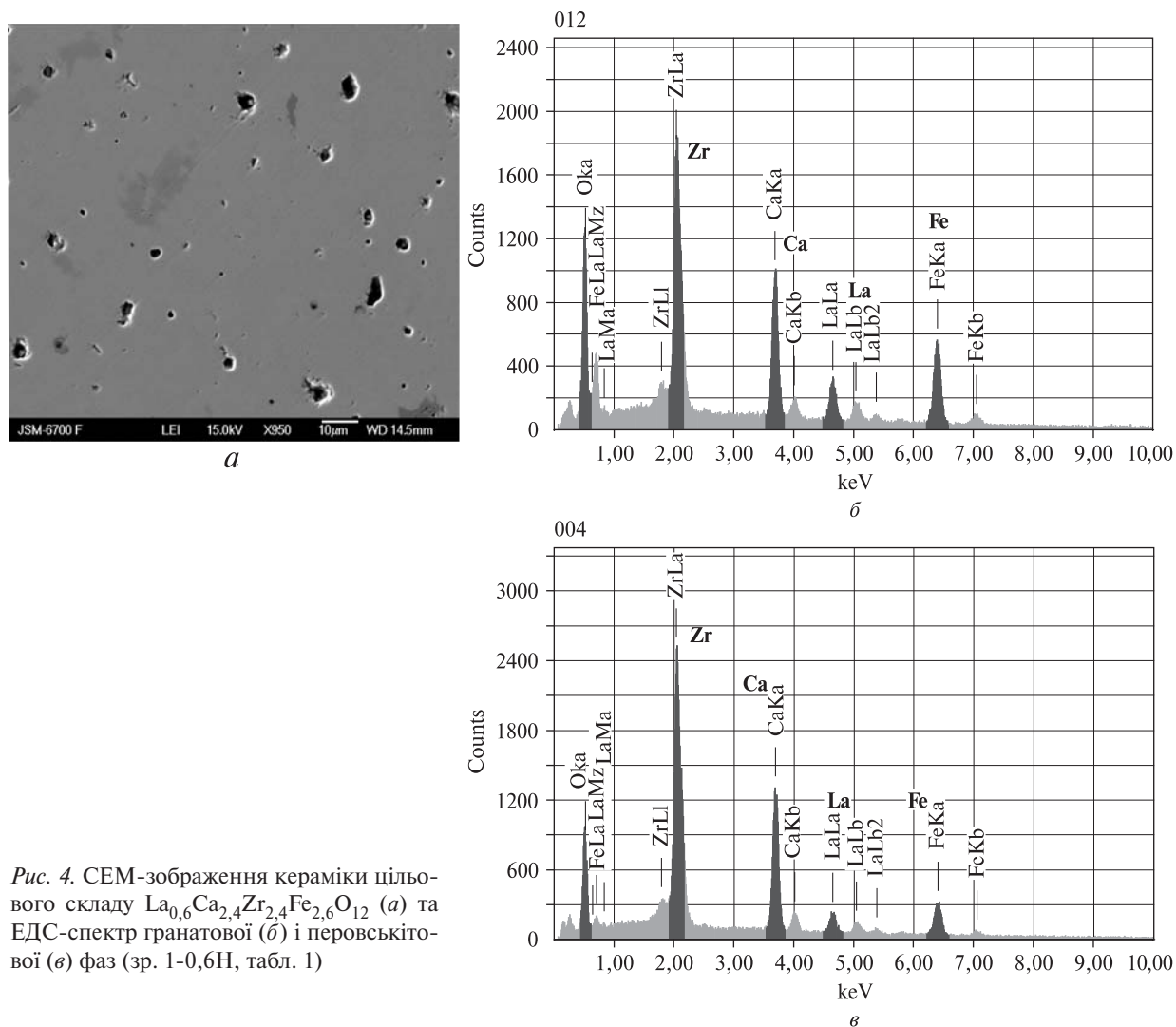


Рис. 4. СЕМ-зображення кераміки цільового складу $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{2,4}\text{Zr}_{2,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_{12}$ (а) та ЕДС-спектр гранатової (б) і перовськітової (в) фаз (зр. 1-0,6Н, табл. 1)

Дифрактограми зразків з $x = 2,2; 2,4$ і $2,8$ (вміст La_2O_3 поступово зменшується до 4,59 мас. %) показали, як і для більшості зраз-

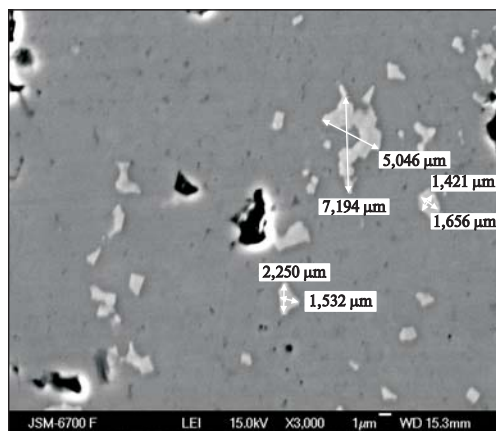
ків, наявність фаз гранату і перовськіту, при цьому в зразку з $x = 2,8$ перовськіт є фазою, що домінує.

Таблиця 3. Хімічний склад та формули фази на основі ZrO_2 зразка 1-0,2Н (табл. 1)

Оксиди/іони	1-0,2Н	
	Хімічний склад, мол. %	
	1-0,2Н-015	1-0,2Н-021
CaO	5,91	5,63
Fe ₂ O ₃	2,99	3,76
La ₂ O ₃	0,99	0,94
ZrO ₂	90,11	89,67
<i>Формули, розраховані на 2 атоми кисню</i>		
Ca ²⁺	0,13	0,12
Fe ³⁺	0,05	0,06
La ³⁺	0,01	0,01
Zr ⁴⁺	0,89	0,89

Близька межа розчинності у твердому розчині на основі Zr-вмісних феритгранатів спостерігається і для Gd, який є поглиначем нейтронів і спеціально додається до складу матриці для контролю критичності маси трансуранових елементів. Досліди зразків цільового складу $\text{Gd}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_{12}$ і $\text{Gd}_{1,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{Fe}_{3,0}\text{O}_{12}$ підтверджують ці припущення. Зокрема, зразок складу $\text{Gd}_{1,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{Fe}_{3,0}\text{O}_{12}$ виявився монофазним (зр. 10Н, табл. 1).

Характер динаміки фазових перетворень можна пояснити кристалохімічними критеріями стабільності структур гранату і перовськіту: збільшення розміру катіона в будь-якій кристалографічній позиції цих сполук вимагає зростання радіуса іона в іншій позиції. Збільшення вмісту La у вихідній шихті (або



a

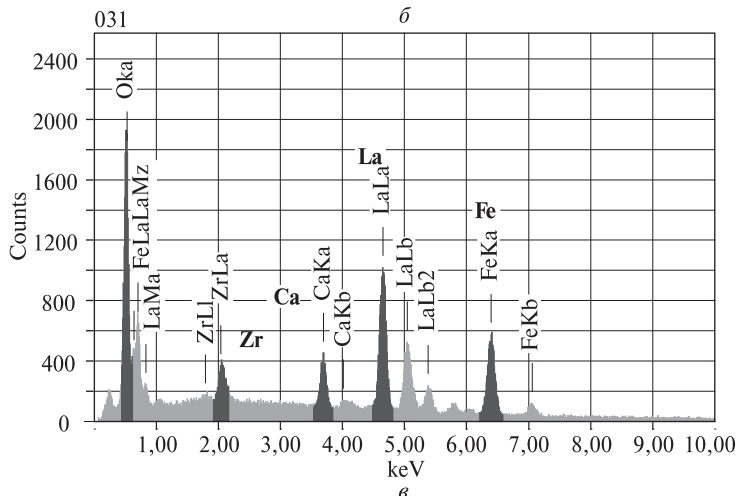
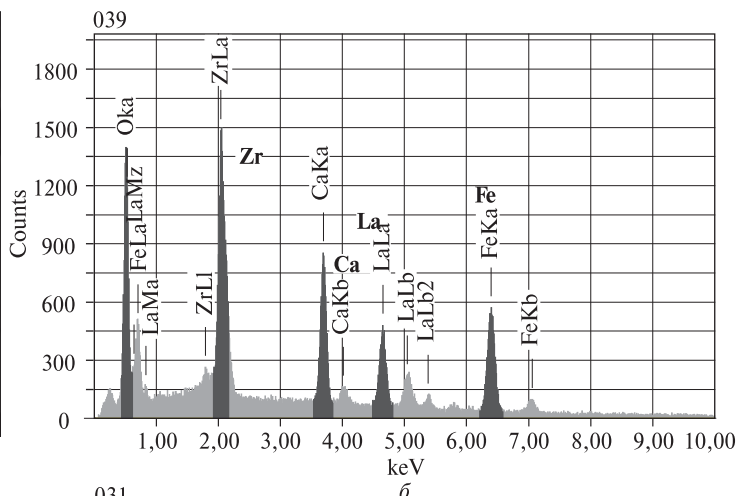


Рис. 5. СЕМ-зображення кераміки цільового складу $\text{La}_{1,2}\text{Ca}_{1,8}\text{Zr}_{1,8}\text{Fe}_{3,2}\text{O}_{12}$ (a) та ЕДС-спектр гранатової (δ) і перовськітової (ε) фаз (зр. 13Н, табл. 1)

зростання атомарного співвідношення La і Ca, для яких характерна додекаедрична координація (зр. 13Н—16Н, 9Н), за одночасного зменшення вмісту Zr (характерна октаедрична координація) призводить до порушення цих залежностей. Для зразків 1-0,2Н, 1-0,6Н, 1-0,8Н також спостерігається це порушення, але водночас у цих зразках існує нестача Fe, компенсувати яку (тобто доповнити тетраедричні позиції) не в змозі жоден елемент вихідної шихти. До того ж відносно низький вміст РЗЕ стабілізує структуру перовськіту згідно з наступними схемами ізоморфного обміну: $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{PЗЕ}^{3+} + \text{вакансія}$ і $\text{Ca}^{2+} + \text{Zr}^{4+} (\text{Ti}) = \text{PЗЕ}^{3+} + \text{Fe}^{3+} (\text{Al})$, що підтверджується експериментальними даними щодо меж ізоморфного входження РЗЕ у структуру перовськіту [2, 6].

СЕМ/ЕДС дослідження підтверджують результати рентгенофазового аналізу і дозволили визначити реальний хімічний склад фаз та виявити присутність незначних домішок інших фаз в отриманих зразках.

СЕМ/ЕДС дослідження зразка 1-0,2Н показало наявність трьох фаз, переважає перовськітова фаза на основі CaZrO_3 з домішками

Таблиця 4. Хімічний склад (мол. %) та розраховані формули гранатів

Номер зразка	CaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ZrO ₂
1-0,6Н	16,57	29,37	15,45	—	38,63
	$(\text{Ca}_{2,19}\text{La}_{0,71}\text{Zr}_{0,10})(\text{Zr}_{2,23})\text{Fe}_{2,72}\text{O}_{12}$				
1Н	14,84	32,06	21,72	—	32,08
	$(\text{Ca}_{2,00}\text{La}_{1,01})(\text{Zr}_{1,97})\text{Fe}_{3,04}\text{O}_{12}$				
10Н	14,00	29,74	—	22,78	31,24
	$(\text{Ca}_{1,99}\text{Gd}_{1,01})(\text{Zr}_{2,02})\text{Fe}_{2,96}\text{O}_{12}$				
13Н	12,66	29,14	25,28	—	32,93
	$(\text{Ca}_{1,76}\text{La}_{1,21})(\text{Zr}_{2,08})\text{Fe}_{2,84}\text{O}_{12}$				

Примітка. Похибки хімічного складу складають, відн. %: для Ca — 0,15—0,22; Fe — 0,35—0,62; La — 0,47—0,69; Zr — 0,24—0,66. Розрахунки формул проведено на сумарний від’ємний заряд, що дорівнює 24.

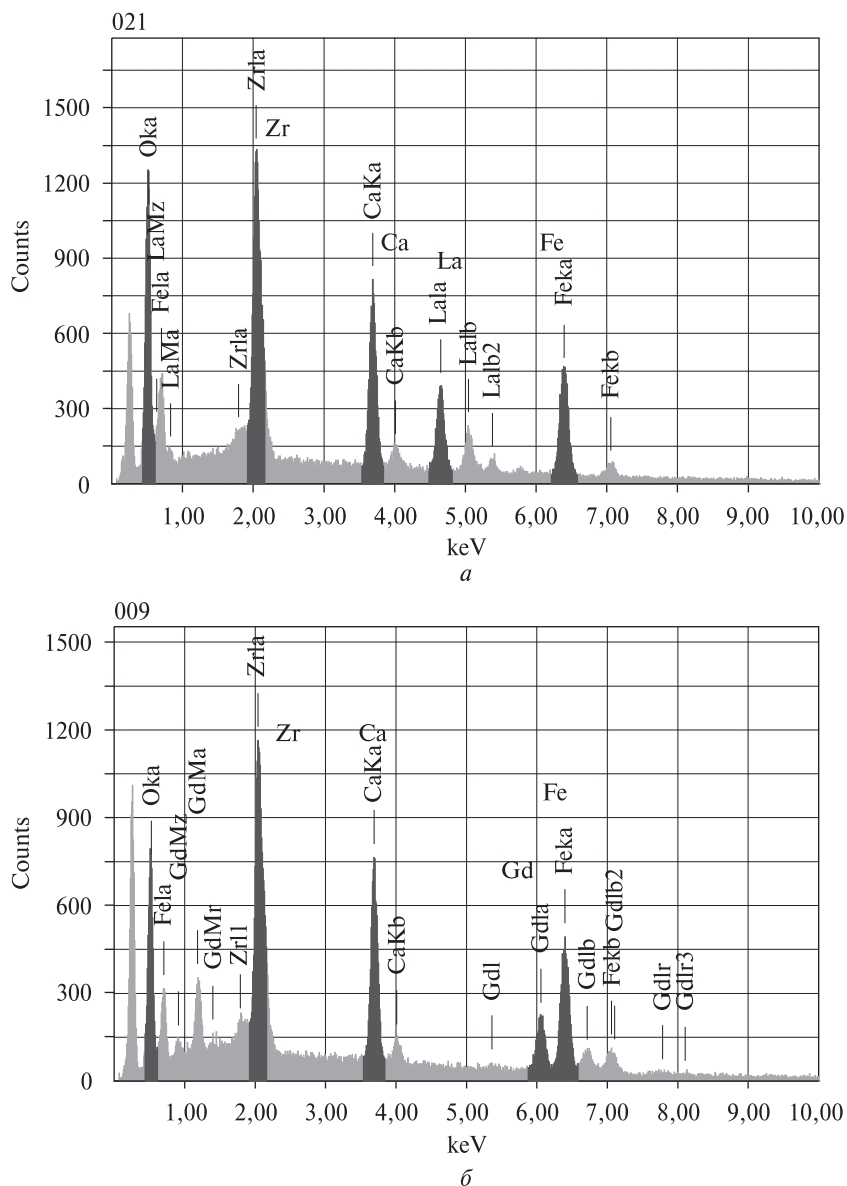


Рис. 6. ЕДС-спектри зразків, що відповідають цільовим складам $\text{Ca}_2\text{La}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (а) і $\text{Ca}_2 \times \text{Gd}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (б) (відповідно, зр. 1Н і 10Н, табл. 1)

La_2O_3 (2,7–3,5 %) і Fe_2O_3 (3,0–3,3 %) (сіре поле на СЕМ-зображенні (рис. 3, а). Вона складає ~ 80–85 об. % з формулами $(\text{Ca}_{0,95}\text{La}_{0,04})\text{Zr}_{0,94}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ та $(\text{Ca}_{0,97}\text{La}_{0,03})\text{Zr}_{0,94}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_3$ (табл. 2). Виявлено також фазу на основі $\text{ZrO}_{2\text{куб}}$ (світлі плями), яка стабілізована CaO (5,6–6,1 %) з La_2O_3 (<1 %) і відповідає формулі $(\text{Zr}_{0,89}\text{Ca}_{0,12}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{0,06})\text{O}_2$ (табл. 3), та гематитову фазу (темні плями) з вмістом понад 95 % Fe_2O_3 і незначними домішками ZrO_2 і CaO (в сумі 3–5 %). Розміри фаз на основі $\text{ZrO}_{2\text{куб}}$ складають від 1×2 до 4×7 мкм, для гематиту — від 4×7 до 7×12 мкм. Параметр елементарної комірки перовськітової фази ($a = 0,4000$ (3) нм, табл. 1) є трохи меншим від аналогічного параметра чистого CaZrO_3

(0,4011 нм [5]) за рахунок наявності у складі перовськіту домішок La і Fe.

У зразку 1-0,6Н виявлено також три фази. Основна гранатова фаза (сіре поле на СЕМ-зображенні, рис. 4, а) складає ~ 80–90 об. % з формулою $(\text{Ca}_{2,19}\text{La}_{0,71}\text{Zr}_{0,10})(\text{Zr}_{2,23})\text{Fe}_{2,72}\text{O}_{12}$ (табл. 4). Виходячи зі складу гранатових фаз необхідно припустити входження частини Zr в додекаедричну позицію структури гранату. Можливість входження частини Zr раніше було експериментально доведено отриманням синтетичного (Ca, Zr)-феритгранату складу $(\text{Ca}_{2,5}\text{Zr}_{0,5})(\text{Zr}_2)\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ [14].

У зразку зафіксовано окремі зерна перовськіту на основі CaZrO_3 і гематиту. Перовськіт відрізняється від перовськіту зразка 1-0,2Н під-

вищеним вмістом La_2O_3 і Fe_2O_3 , а його склад відповідає формулам $(\text{Ca}_{0,85}\text{La}_{0,16})\text{Zr}_{0,81}\text{Fe}_{0,19} \times \times \text{O}_3$ і $(\text{Ca}_{0,86}\text{La}_{0,14})\text{Zr}_{0,83}\text{Fe}_{0,18}\text{O}_3$. Підвищений вміст La_2O_3 і Fe_2O_3 узгоджується з експериментальними даними щодо входження до 25 ат. % РЗЕ до складу CaZrO_3 [13]. Гематит за складом подібний до гематиту зразка 1-0,2Н.

Зразок 13Н характеризується наявністю двох фаз (рис. 5, а): основної гранатової фази (сіре поле на СЕМ-зображенні), яка складає ~ 80—90 об. %, з формулою $(\text{Ca}_{1,76}\text{La}_{1,21})\text{Zr}_{2,08}\text{Fe}_{2,84} \times \times \text{O}_{12}$ (табл. 4) і перовськітової фази на основі LaFeO_3 (білі плями на СЕМ-зображенні) з розрахованими формулами $(\text{Ca}_{0,22}\text{La}_{0,81}) \times \times (\text{Fe}_{0,85}\text{Zr}_{0,14})\text{O}_3$ і $(\text{Ca}_{0,16}\text{La}_{0,88}) (\text{Fe}_{0,86}\text{Zr}_{0,12})\text{O}_3$. Розміри виділень перовськіту складають в середньому $1,4 \times 2,6$ мкм, а параметр їх елементарної комірки ($a \approx 0,392$ нм) наближений до аналогічної величини сполуки LaFeO_3 ($a = 0,3932$ [5]), що підтверджує дані щодо входження значної кількості РЗЕ і тривалентних актиноїдів (до 0,5 моль на формульну одиницю) у алюмінатні та феритні перовськіти [2]. За розрахованими формулами гранатової фази, є можливим входження незначної частини Zr в додекаедричну позицію структури, як це спостерігається і для зразка 1-0,6Н.

Зразки, що відповідають цільовим складам $\text{Ca}_2\text{La}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ і $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (від-

повідно, зр. 1Н і 10Н, табл. 1), є практично однофазними (рис. 6, а, б; табл. 4). Склад гранатових фаз відповідає формулам $\text{Ca}_{2,00} \times \times \text{La}_{1,01}\text{Zr}_{1,97}\text{Fe}_{3,02}\text{O}_{12}$ і $\text{Ca}_{1,99}\text{Gd}_{1,01}\text{Zr}_{2,02} \times \times \text{Fe}_{2,96}\text{O}_{12}$.

Висновки. Вперше із застосуванням методів рентгенофазового аналізу і електронно-зондового мікроаналізу досліджено фазовий склад феритгранатових керамік ряду $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x \times \times \text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 2,8$). У продуктах синтезу виявлено фази зі структурою гранату і перовськіту, а також незначні домішки гематиту (якщо $x = 2,8$ та 2,4). Гранат як єдину фазу в продуктах синтезу виявлено за $x \approx 2$. Склад отриманого зразка $(\text{Ca}_{2,00}\text{La}_{1,01}\text{Zr}_{1,97}\text{Fe}_{3,04}\text{O}_{12})$ практично не відрізняється від цільового, а його ізоморфна ємність до лантану (за La_2O_3) складає 25 мас. %.

У межах значень x від 1 до 1,8 включно та від 2 до 2,8 встановлено наявність фаз гранату і перовськіту. Перовськіт як фаза, що домінує, існує в межах значень x від 1 до 1,4 та від 2,4 до 2,8 включно, а гранат — від 1,4 до 2,7. У межах $2,0 < x \leq 2,8$ перовськіт утворюється на основі CaZrO_3 , а $1,0 \leq x < 2,0$ — на основі LaFeO_3 . Коли $x = 2,8$ разом з перовськітом фіксується також фаза на основі $\text{ZrO}_{2\text{куб}}$, стабілізована CaO (5,6—6,1 %) з La_2O_3 (< 1 %), що відповідає формулі $(\text{Zr}_{0,89}\text{Ca}_{0,12}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{0,06})\text{O}_2$.

1. Беляков А.В., Лукин Е.С. Физико-химические основы получения порошков твердых растворов и сложных оксидов // Тр. Моск. химико-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1987. — Вып. 146. — С. 5—17.
2. Винокуров С.Е. Минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов, выделенных из высокоактивных отходов : Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2004. — 131 с.
3. Майдюкова Т.П., Бутузова Т.А., Сапожникова Э.Я. и др. Механизм образования титаната иттрия из оксалатных и карбонатных соединений // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1979. — 15, № 1. — С. 486—491.
4. Рентгеновская база данных PCPDFWIN 2.02. JCPDS-ICDD. — 1999.
5. Фесенко Е.Г., Филатов В.С., Куприянов М.В. К кристаллохимии кислородсодержащих перовскитов // Сегнетоэлектрики. — Ростов-на-Дону : Изд-во Ростов. ун-та, 1978. — С. 63—108.
6. Чернявская Н.Е., Очкин А.В., Чижевская С.В. и др. Перовскит как матрица для инкорпорации долгоживущих радионуклидов // Радиохимия. — 1998. — 40, № 6. — С. 591—592.
7. Шабалин Б.Г., Богачова Д.О. Фазовий склад лантанвмісних гранатових керамік для іммобілізації радіоактивних відходів // Доп. НАН України. — 2004. — № 11. — С. 138—142.
8. Шабалин Б.Г., Польшин Е.В., Тітов Ю.О. та ін. Синтез та ізоморфізм цирконійвмісних рідкісноземельних гранатів як матричного матеріалу для іммобілізації високоактивних відходів // Мінерал. журн. — 2003. — 25, № 2/3. — С. 41—46.
9. Юдинцев С.В. Структурно-химический подход к выбору кристаллических матриц для иммобилизации актиноидов // Геология руд. месторождений. — 2003. — 43, № 2. — С. 172—188.
10. Юдинцева Т.С. Изучение синтетических ферритных гранатов в связи с проблемой иммобилизации актинидных отходов // Там же. — 2005. — 47, № 5. — С. 444—450.
11. Burakov B.E., Anderson E.B., Zamoryanskaya M.V. et al. Synthesis and study of ^{239}Pu -doped gadolinium-aluminum garnet // Proc. of symp. "Sci. Bas. Nucl. Waste Managem.-XXIII". — Warrendale : MRS, 2000. — Vol. 608. — P. 419—422.
12. Dowty E. Crystal chemistry of titanian and zirconian garnets : 1. Review and spectral studies // Amer. Miner. — 1971. — 56, No 11—12. — P. 1983—2009.

13. *Gonenli I.E., Tas A.C.* Synthesis of pure and Gd-doped CaZrO_3 powders // J. Europ. ceramic. soc. — 1999. — 19 (13–14). — P. 2563–2567.
14. *Ito J., Frondel C.* Synthesis zirconium and titanium garnets // Amer. Miner. — 1967. — 52, No 5–6. — P. 773–781.
15. *Scientific and technical basic for geological disposal of radioactive wastes* // Techn. Repts Ser. — 2003. — No 413. — 81 p.

Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН та МНС України, Київ

Надійшла 17.04.2009

Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

РЕЗЮМЕ. Исследован фазовый состав ферритгранатовых керамик ряда $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 2,8$), которые рассмотрены как перспективные матрицы для иммобилизации актиноидов и лантаноидов из жидких высокоактивных отходов. Образцы керамики получены по методу холодного прессования и спекания шихты совместно осажденных гидроксокарбонатов. В керамических образцах выявлены фазы со структурой граната и перовскита, а также незначительные примеси гематита (при $x = 2,8; 2,4$). В пределах $1 \leq x \leq 1,8$ и $2 < x < 2,8$ установлены фазы граната и перовскита. Перовскит как доминирующая фаза существует в пределах $1 \leq x \leq 1,4$ и $2,4 \leq x \leq 2,8$, гранат — $1,4 < x < 2,7$. В пределах $2,0 < x \leq 2,8$ образуется перовскит на основе CaZrO_3 , а в пределах $1,0 \leq x < 2,0$ — на основе LaFeO_3 . Для образца с $x = 2,8$ вместе с перовскитом зафиксирована также фаза на основе ZrO_2 , стабилизированная CaO (5,6–6,1 %), с La_2O_3 (<1 %) и соответствующая формуле $(\text{Zr}_{0,89}\text{Ca}_{0,12}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{0,06})\text{O}_2$. Гранат как единственная фаза в продуктах синтеза выявлен при $x \approx 2$. Состав полученного образца ($\text{Ca}_{2,00}\text{La}_{1,01}\text{Zr}_{1,97}\text{Fe}_{3,04}\text{O}_{12}$) практически не отличается от целевого. Установлено, что изоморфная емкость (Ca, Zr)-ферритгранатов к лантану может составлять до 25 мас. % (La_2O_3).

SUMMARY. The phase composition of ferrite-garnet ceramics of $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 2.8$) series, which are considered as perspective matrices for actinoids and lanthanoids to be immobilized the liquid high-level waste is investigated. The samples of ceramics are produced by the cold pressing and sintering method for coprecipitated hydroxocarbonate mixture. The phases with garnet and perovskite structures, as well as insignificant admixtures of hematite (at $x = 2.8; 2.4$) are revealed in ceramic samples. The garnet and perovskite phases are established within the limits of $1 \leq x \leq 1.8$ and $2 < x < 2.8$. The perovskite, as a dominant phase, exists within the limits of $1 \leq x \leq 1.4$ and garnet — $1.4 < x < 2.7$. The perovskite on the basis of CaZrO_3 is formed within the limits of $2.0 < x \leq 2.8$ and on the basis of LaFeO_3 — within the limits of $1.0 \leq x < 2.0$. The phase on the basis of ZrO_2 is revealed for the sample with $x = 2.8$ alongside with perovskite, which is stabilized by CaO (5.6–6.1 %) with La_2O_3 (<1 %) and corresponds to formula $(\text{Zr}_{0.89}\text{Ca}_{0.12}\text{La}_{0.01}\text{Fe}_{0.06})\text{O}_2$. Garnet, as the only phase in synthesis products is revealed at $x \approx 2$. The composition of the obtained sample is not practically different from the target one ($\text{Ca}_{2.00}\text{La}_{1.01}\text{Zr}_{1.97}\text{Fe}_{3.04}\text{O}_{12}$). It is found out that the isomorphous capacity of (Ca, Zr)-ferrite-garnet to lanthanum can reach about 25 wt. % (La_2O_3).