

УДК 549.057 : 621.039.74

Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов

СИНТЕЗ КЕРАМІЧНИХ МАТРИЦЬ НА ОСНОВІ ШТУЧНИХ СПОЛУК ЗІ СТРУКТУРАМИ ЦИРКОНОЛІТУ, ПІРОХЛОРУ І ГРАНАТУ

За допомогою методу холодного пресування і спікання шихти сумісноосаджених компонентів (гідроксиди, гідроксикарбонати) синтезовано керамічні матриці на основі штучних аналогів мінералів — цирконоліту, пірохлору і гранату з одночасним введенням у шихту елементів-імітаторів радіоактивних актиноїдів і лантанодів. Досліджено їх фазовий склад. Температура завершення синтезу матриць на 200—300 °С нижча, ніж у разі застосування методу холодного пресування і спікання шихти вихідних оксидів. Показано високу ступінь однорідності термообробленої шихти сумісноосаджених компонентів і малі розміри мікрочастин, які забезпечують гарну спіклівість кінцевого продукту під час отримання керамічного матеріалу.

Вступ. З метою екологічно безпечної ізоляції рідких радіоактивних відходів передбачається обов'язкове переведення їх в твердий стан [16]. На сьогодні для затвердіння актиноїд-вмісних високоактивних відходів (ВАВ), що утворюються під час фракціонування відходів від переробки відпрацьованого ядерного палива (ВЯП), пропонується ряд методів, у тому числі методи синтезу керамічних матриць *, зокрема мінералоподібних **. Одним із критеріїв вибору тих чи інших матриць (поряд з високою ізоморфною ємністю до радіонуклідів, хімічною і радіаційною стійкістю) є наявність ефективних способів їх синтезу. Важливими характеристиками матриць є фазовий склад і розподіл по фазах радіонуклідів та інших компонентів відходів (наприклад Zr, Fe та ін.). Наявність тих чи інших фаз у ході синтезу цільових сполук (розрахованих за складом матриць) визначена способом і оптимальними парамет-

рами синтезу, вихідними речовинами і способом приготування з них шихти.

Одними з найбільш перспективних мінералоподібних керамічних матриць для іммобілізації ВАВ від переробки ВЯП, що містять радіоактивні актиноїди і лантанодиди, можуть бути матриці на основі синтетичних аналогів мінералів цирконоліту ***, пірохлору і гранату. У роботах [5, 15] показано високу стабільність цих мінералів до процесів руйнування в умовах α -опромінення, що має забезпечити надійну і довгострокову фіксацію найбільш небезпечних радіонуклідів у структурі мінералоподібних матриць.

Метою статті є детальне викладення умов та основних параметрів режимів синтезу мінералоподібних керамічних матриць на основі синтетичних цирконолітів, пірохлорів і феритгранатів та їх твердих розчинів, отриманих методом холодного пресування і спікання шихти сумісноосаджених компонентів.

Зважаючи на близькість значень ступенів окиснення і ефективних іонних радіусів імітаторами для проведення синтезу обрано: радіоізотопи чотиривалентних актиноїдів

* Матриця — нерадіоактивний матеріал, що використовується для зв'язування відходів і розроблений у відповідності до досягнутого рівня науки і техніки.

** Мінералоподібна матриця має аналогічний до мінералу структурний тип і близький склад структуроутворювальних елементів.

*** Вживання терміну цирконоліт і його синоніму циркеліт не є однозначним (Н.П. Лаверов, Б.И. Омеляненко, С.В. Юдинцев и др., 1996).

(U, Np, Pu) — Th⁴⁺ і Ce⁴⁺, тривалентних (Am, Cm) — Gd³⁺.

Синтез мінералоподібних матриць. На сьогодні існують наступні основні методи синтезу мінералоподібних матриць для іммобілізації радіоактивних актиноїдів і лантаноїдів ВАВ, а також збройного Pu: холодне пресування з наступним спіканням (ХПС, традиційна керамічна технологія, найбільш поширена), гаряче пресування (направлене (ГП) або ізостатичне (ГПП)), плавлення з наступною кристалізацією в електро- або індукційних печах з холодним бритвалем (ІПХБ), а також самовільний високотемпературний синтез (СВС) [13].

Однією з важливих технічних операцій у процесі застосування цих методів є отримання дуже однорідної шихти, що досягається ретельним і багаточасовим перемішуванням вихідних речовин у сухому стані — оксидів (карбонатів) компонентів матриці та кальцинату ВАВ, взятих у певних стехіометричних співвідношеннях. При цьому залишається проблемною задача розпилу шихти.

Для оптимізації умов синтезу матриць велике значення також має визначення температури і тривалості синтезу, необхідних і достатніх для отримання цільових сполук. Висока температура (у деяких випадках довготривала термообробка за 1600 °С і вище) являє собою серйозну проблему як в економічному плані, так і через втрату легколетких компонентів відходів, які треба вловлювати та іммобілізувати.

У роботі застосовано метод ХПС, заснований на використанні термообробленої шихти сумісноосаджених компонентів (СОК), отриманої за "мокрих" умов [1]. Метод дозволяє одночасне введення у вихідну шихту компонентів матриці й елементів-імітаторів радіоактивних актиноїдів і лантаноїдів. Основними перевагами цього методу є високий ступінь гомогенності, стехіометричність одержуваних сполук, низькі (порівняно з традиційною керамічною технологією) значення температури їх синтезу. Крім того, одержані з використанням методу СОК полікристалічні порошки добре спікаються у керамічні матеріали і характеризуються високою адгезією до низки об'єктів у процесі створення композиційних матеріалів.

Принцип використаного методу полягає в сумісному осадженні нерозчинних, термічно нестійких сполук (гідроксидів, гідроксикарбо-

натів, гідроксиоксалатів) елементів із суміші водних розчинів їх солей відповідним осаджувачем у водному середовищі, їх відокремленні від маточника і наступній термообробці шихти сумісноосаджених компонентів [1, 7].

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

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

Вихідні речовини, апаратура і методика синтезу. В якості вихідних речовин для сумісного осадження були використані такі неорганічні солі, які під час гідролізу не схильні до утворення основних солей, зокрема нітрати і хлориди, а саме: La(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, TiCl₄, ZrO(NO₃)₂, Th(NO₃)₂ марок "хч" і "чда". Оптимальні концентрації розчинів Ca, РЗЕ, Fe, Zr, Th складають 0,3—1,0 М/л, а для розчину TiCl₄ — 1—2 М/л. Розчини La(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ аналізували трилометрично [3], TiCl₄, ZrO(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ — за допомогою вагового методу з використанням у якості вагової форми оксидів металів [12]. Виходячи з відомих аналітичних даних про умови кількісного осадження компонентів [12], сумісне осадження Ca-, Sr-, La-, Ce-, Gd-, Ti-, Zr-, Fe-вмісних сполук проводили з використанням як осаджувача водного буферного розчину NH₄OH + (NH₄)₂CO₃ з рН 8—9. У випадку часткової колоїдизації осаду проводили його коагуляцію шляхом нагрівання системи маточник — осад. Повноту осадження компонентів перевіряли відповідними якісними реакціями [4].

Осадження шихти СОК проводили як на установці одноразової (перервної) дії, так і на

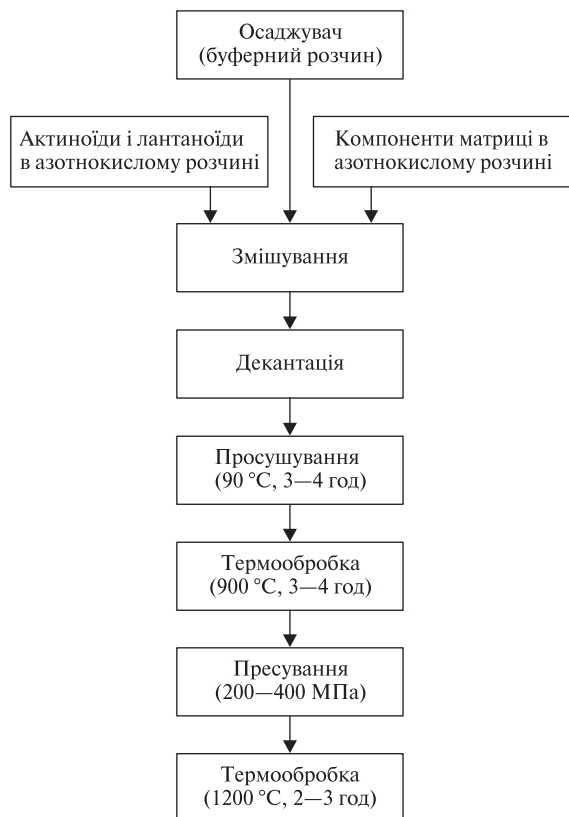


Рис. 1. Основні етапи синтезу мінералоподібних керамічних матриць на основі складних оксидів

установці безперервного осадження [11]. Дозування компонентів, необхідна стехіометрія задаються на стадії приготування суміші розчинів металів шляхом дозування об'ємів розчинів, що реагують.

Осадження проводили шляхом одночасного змішування суміші розчинів солей компонентів і осаджувача у випадку використання установки безперервної дії або введенням з одночасним інтенсивним перемішуванням розчину солей компонентів у розчин осаджувача. Значення рН маточника після осадження становить 8,6–8,7.

Осади, одержані в результаті сумісного осадження, відокремлювали від маточника фільтруванням, висушували за температури 90 °C до твердого стану і термообробляли не нижче 900 °C протягом 3–4 год у алундових емкостях у печах муфельного типу. Далі отриману таким чином шихту з полікристалічних зразків пресували в таблетки у роз'ємній прес-формі під тиском 200–400 МПа 2–3 с. Таблетки термообробляли на повітрі у лабораторній печі із силітовим нагрівачем за температури 1200 °C з

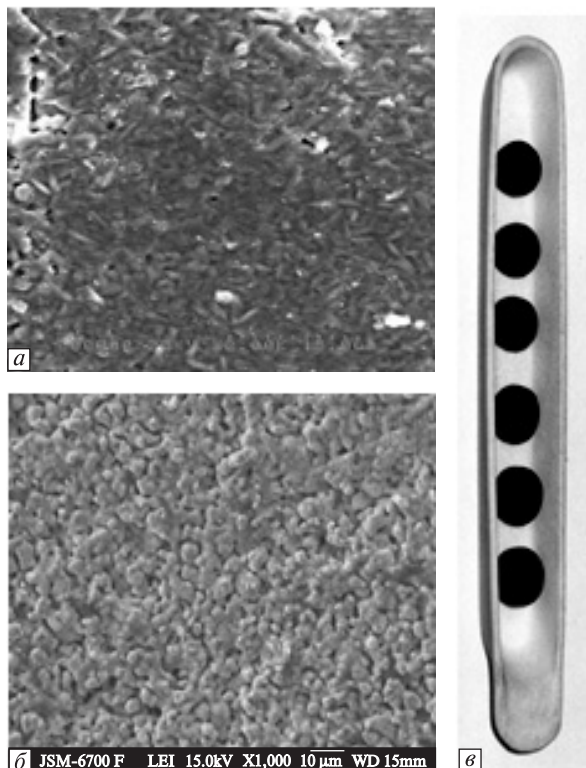


Рис. 2. СЕМ-зображення неpolірованих цирконолітових (а) і гранатових керамік (б) (відповідно, зр. Ц-Себ і 10Н, табл. 1) та зовнішній вигляд керамічних таблеток (в) після спікання на повітрі

ізотермічною витримкою 2–3 год і охолоджували довільно до кімнатної температури разом з піччю. За цих умов залізо і церій знаходяться в три- і чотиривалентному станах відповідно [12]. Схему основних етапів синтезу матриць наведено на рис. 1.

Методи аналізу. Продукти експериментів досліджено за допомогою рентгенівського порошкового методу на установці ДРОН-3,0 з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ і Ni фільтром (швидкість зйомки складала $1^\circ/\text{хв}$, анодна напруга 30 кВ, сила струму 20–30 мА, діапазон зйомки $2\theta = 20\text{--}70^\circ$) та на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300* ("JEOL", Японія). Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу фаз виконували за прискорювальної напруги 15 кВ, струму зонда 6×10^{-10} А та діаметра зонда 1–2 мкм. Як еталони використано чисті метали, оксиди і фториди. Розрахунок концентрацій елементів здійснювали за методом *ZAF*-корекції. Для ідентифікації фаз використовували базу даних еталонних дифракційних спектрів [8].

Таблиця 1. Фазовий склад мінералоподібних керамік різного складу та параметри елементарної комірки основної фази

Номер зразка	Формула цільової сполуки	Фазовий склад	Параметри комірки, нм
Ц-Се6	$Ca_{0,71}Ce_{0,16}Zr_{0,93}Ti_{2,05}O_{6,99}$	Ц >>> Р	$a = 1,245 (1)$ $b = 0,711 (1)$ $c = 1,156 (1)$ $\beta = 100,227^\circ (114)$
Ц-Се7	$Ca_{0,66}Ce_{0,27}Zr_{0,86}Ti_{2,04}O_7$	Ц >>> Р	$a = 1,247 (1)$ $b = 0,714 (1)$ $c = 1,165 (1)$ $\beta = 99,857^\circ (118)$
1П	$Gd_2Ti_2O_7$	ПХ	$a = 1,0170 (3)$
2П	$Gd_2Zr_2O_7$	ПХ	$a = 1,0504 (1)$
6П	$Ca_{0,81}Gd_{0,23}Ce_{0,59}Zr_{0,28}Ti_{2,06}O_7$	ПХ >>> Р	$a = 1,0118 (3)$
1П-06	$SrCeZr_2O_7$	КО > ПС	$a = 0,5431 (2)$
1Н-Th	$Ca_{1,5}Gd_{1,0}Th_{0,5}Zr_{1,0}Fe_4O_{12}$	Гр	$a = 1,2646 (1)$
12Н	$Ca_{1,5}Sr_{1,0}Th_{0,5}Zr_2Fe_3O_{12}$	Гр >> ПС, Гем	$a = 1,2818 (3)$
10Н	$Gd_{1,0}Ca_2Zr_2Fe_3O_{12}$	Гр	$a = 1,2704 (4)$
1Н	$La_{1,0}Ca_2Zr_2Fe_3O_{12}$	Гр	$a = 1,2803 (3)$

Примітка. Тут і у табл. 2. Гем — гематит, Гр — гранат; КО — кубічний оксид з флюоритовою структурою; ПС — перовськіт; ПХ — пірохлор; Р — рутил; Ц — цирконіт. Похибки параметрів елементарної комірки наведені у дужках і відносяться до останніх знаків.

Таблиця 2. Фазоутворення та параметри рівноваги в процесі синтезу матриць різного складу

Формула цільової фази	ХПС з шихти вихідних оксидів (карбонатів)		ХПС з шихти СОК	
	Параметри рівноваги, Т °С (год)	Фазовий склад	Параметри рівноваги, Т °С (год)	Фазовий склад
<i>Цирконіт</i>				
$Ca_{0,77}Sr_{0,03}Zr_{0,88}Ti_{2,20}O_{6,96}$	1400 (5) [17]	Ц >> ПС >>> Р + Б	1200 (3)	Ц >>> ПС
<i>Пірохлор</i>				
$Gd_2Ti_2O_7$	1400 (1) 1300 (1–3) [6]	ПХ	1200 (1) 1100 (1–1,5) 1100 (2–2,5)	ПХ
$Gd_2Ti_xZr_{2-x}O_7$ $x = 0$ $x = 0,1$ $x = 0,2$ $x = 0,3$	1600 (50) 1500 (40) 1500 (40) 1500 (20) [6]	ПХ	1200 (2–3)	ПХ
$Ca_{0,78}Gd_{0,22}Ce_{0,70}Zr_{0,27}Ti_{1,98}O_7$	1400 (3) [9]	ПХ > Ц >> ПС	1200 (2)	ПХ >>> Р
<i>Гранат</i>				
$Ca_{1,5}Gd_{1,0}Ce_{0,5}ZrFe_4O_{12}$	1300 (3) 1200 (5) [14]	Гр >> ПС	1200 (2)	Гр >> ПС

Примітка. Б — баделейт.

Результати та їх обговорення. Склад цільових (заданих) сполук та параметри елементарної комірки фаз, що утворюються в результаті синтезу, наведено у табл. 1.

Рентгенографічні дослідження продуктів термообробки шихти СОК показали, що вису-

шена за кімнатної температури шихта продовжує залишатися рентгеноаморфною до температури 700–750 °С. За температури 900 °С полікристалічні порошки являють собою однорідні глобули невизначеного габітусу розміром 0,01–0,05 мкм. Підвищення температури

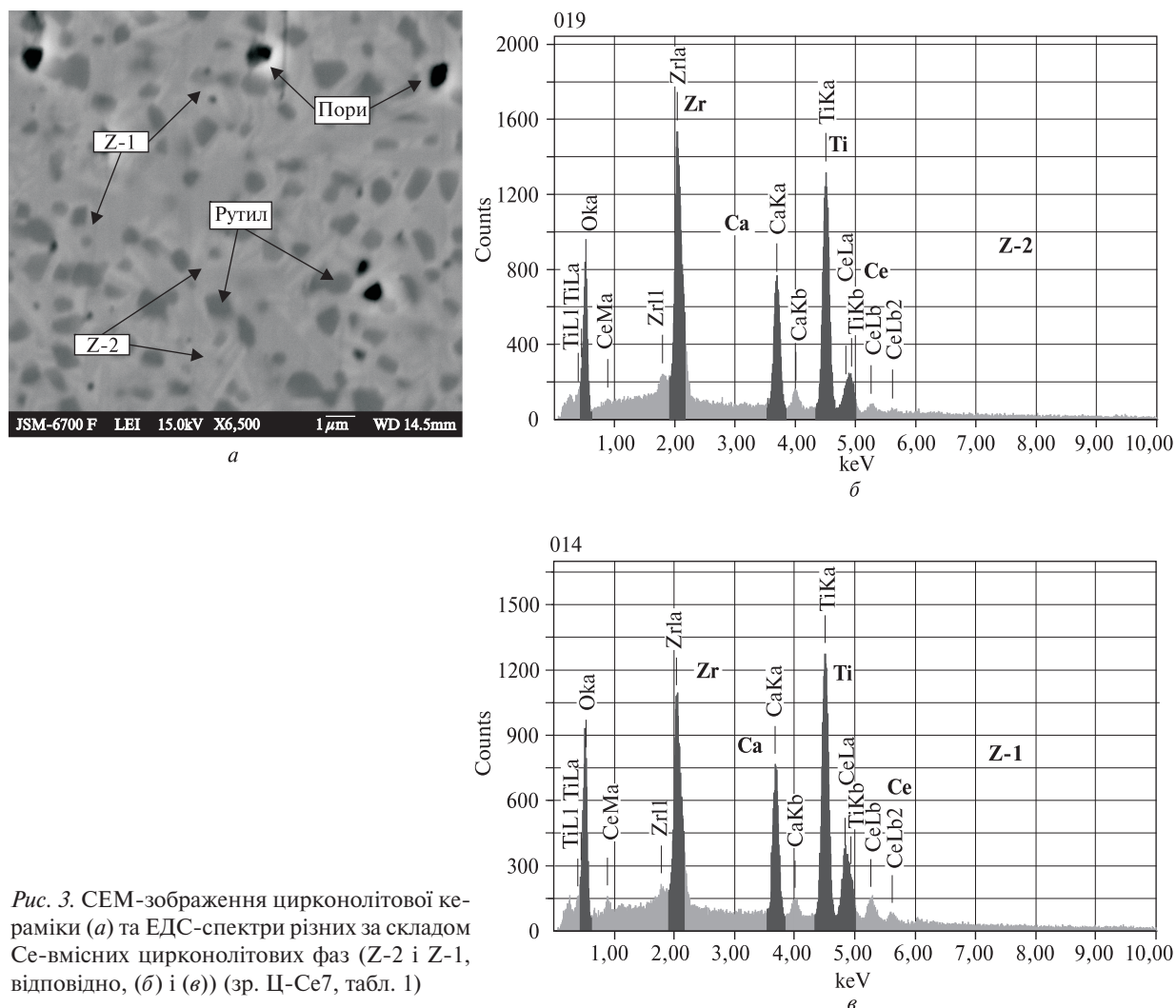


Рис. 3. СЕМ-зображення цирконітової кераміки (а) та ЕДС-спектри різних за складом Се-вмісних цирконітових фаз (Z-2 і Z-1, відповідно, (б) і (в)) (зр. Ц-Се7, табл. 1)

(1000—1100 °С) призводить до коагуляції і росту глобул до 1,5—2,5 мкм, вірогідно, за рахунок зміни їх поверхневої енергії. Після термообробки спресованої шихти СОК під тиском 200—400 МПа за 1100—1200 °С частинки порошку на поверхні неполірованих керамік представляють собою складні асоціати розміром 5—10 мкм, які складаються з суміші зціплених глобул невизначеної форми і різної дисперсності (рис. 2).

Однією з вимог до способу виготовлення матричних матеріалів є визначення оптимальних параметрів синтезу, що може забезпечити отримання матриць з заданими властивостями із найменшими енерговитратами.

Рівновага в процесі синтезу матриць за методом термообробки СОК залежить від складу цільової сполуки і встановлюється за 1200 °С протягом 2—3 год (табл. 2). Про це свідчить незмінний фазовий склад зразків, отриманих

протягом різного часу синтезу, і незмінні параметри елементарних комірок фаз. Рівноважні зразки, отримані в різних системах за цих умов, були як одно-, так і поліфазні. Причина отримання останніх пов'язана з відмінністю реальної стехіометрії цільових фаз у зразках і теоретичної (розрахованої) формули, на основі якої задавали склад вихідної шихти.

Порівняння значень швидкості утворення цирконіту, пірохлору і феритгранату методом термообробки шихти СОК з даними щодо їх синтезу за методом ХПС вихідних оксидів показує, що рівноважні значення температури та ізотермічної витримки під час синтезу за методом ХПС з використанням шихти СОК нижчі, ніж під час термообробки вихідних оксидів.

Характерна мікроструктура шліфів спечених таблеток визначається однорідністю і дуже дрібними порами (1 × 2 мкм), які інколи

Таблиця 3. Хімічний склад (мас. %) та розраховані формули фаз у цирконолітових, пірохлорових і гранатових кераміках

Номер зразка	CaO/SrO	Gd ₂ O ₃ / La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CeO ₂	ThO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	
<i>Цирконоліт</i>								
Ц-6	12,58	—	—	11,74	—	42,84	32,84	
	(Ca _{0,80} Ce _{0,24})Zr _{0,95} Ti _{1,91} O ₇ (Z-2)							
	12,47	—	—	6,28	—	46,70	34,55	
	(Ca _{0,77} Ce _{0,13})Zr _{0,97} Ti _{2,02} O ₇ (Z-1)							
<i>Рутил</i>								
(Ti _{0,88} Zr _{0,12})O ₂								
Ц-7	11,97	—	—	19,75	—	41,60	26,69	
	(Ca _{0,78} Ce _{0,42})Zr _{0,79} Ti _{1,90} O ₇ (Z-2)							
	12,90	—	—	7,57	—	43,43	36,11	
	(Ca _{0,81} Ce _{0,15})Zr _{1,03} Ti _{1,91} O ₇ (Z-1)							
	—	—	—	—	—	82,45	17,55	
(Ti _{0,88} Zr _{0,12})O ₂								
<i>Пірохлор</i>								
1П	—	68,71	—	—	—	31,29	—	
	(Gd _{1,96})Ti _{2,03} O ₇							
2П	—	60,01	—	—	—	—	39,99	
	(Gd _{2,02})Zr _{1,98} O ₇							
6П	11,87	12,10	—	26,61	—	41,05	8,38	
	(Ca _{0,83} Gd _{0,26})Ce _{0,61} Zr _{0,27} Ti _{2,02} O ₇							
	<i>Рутил</i>							
	—	—	—	—	—	93,79	6,21	
(Ti _{0,96} Zr _{0,04})O ₂								
<i>Гранат</i>								
1Н-Th	10,28	26,16	34,87	—	22,90	—	5,79	
	(Ca _{1,67} Gd _{1,32})(Th _{0,79} Zr _{0,43} Fe _{0,95})Fe ₃ O ₁₂ (Гр-1)							
	10,71	22,69	37,90	—	9,62	—	19,11	
(Ca _{1,56} Gd _{1,02} Th _{0,30})(Zr _{1,27} Fe _{0,85})Fe ₃ O ₁₂ (Гр-2)								
12Н	10,34; 12,52	—	29,56	—	15,99	—	29,94	
	(Ca _{1,51} Sr _{0,98} Th _{0,50})(Zr _{1,99})Fe _{3,02} O ₁₂							
	<i>Перовськіт</i>							
	5,77; 34,77	—	6,58	—	3,36	—	49,52	
(Ca _{0,22} Sr _{0,72} Th _{0,03})(Zr _{0,87} Fe _{0,18})O ₃								
10Н	14,15	23,10	30,12	—	—	—	31,53	
	(Ca _{1,99} Gd _{1,01})(Zr _{2,02})Fe _{2,96} O ₁₂							
1Н	14,84	21,72	32,06	7,57	—	—	32,08	
	(Ca _{2,00} La _{1,01})(Zr _{1,97})Fe _{3,02} O ₁₂							

Примітка. Похибки хімічного складу становлять (відн. %): Ca, Sr — 0,2–0,3; Fe — 0,3–0,5; Ce, La, Gd — 0,6–1,0; Zr, Ti — 0,2–0,7; Th — 4–5. Розрахунки формул наведено на сумарний від'ємний заряд, що дорівнює: 24 — гранат, 14 — пірохлор і цирконоліт; 6 — перовськіт; 4 — рутил і тажераніт.

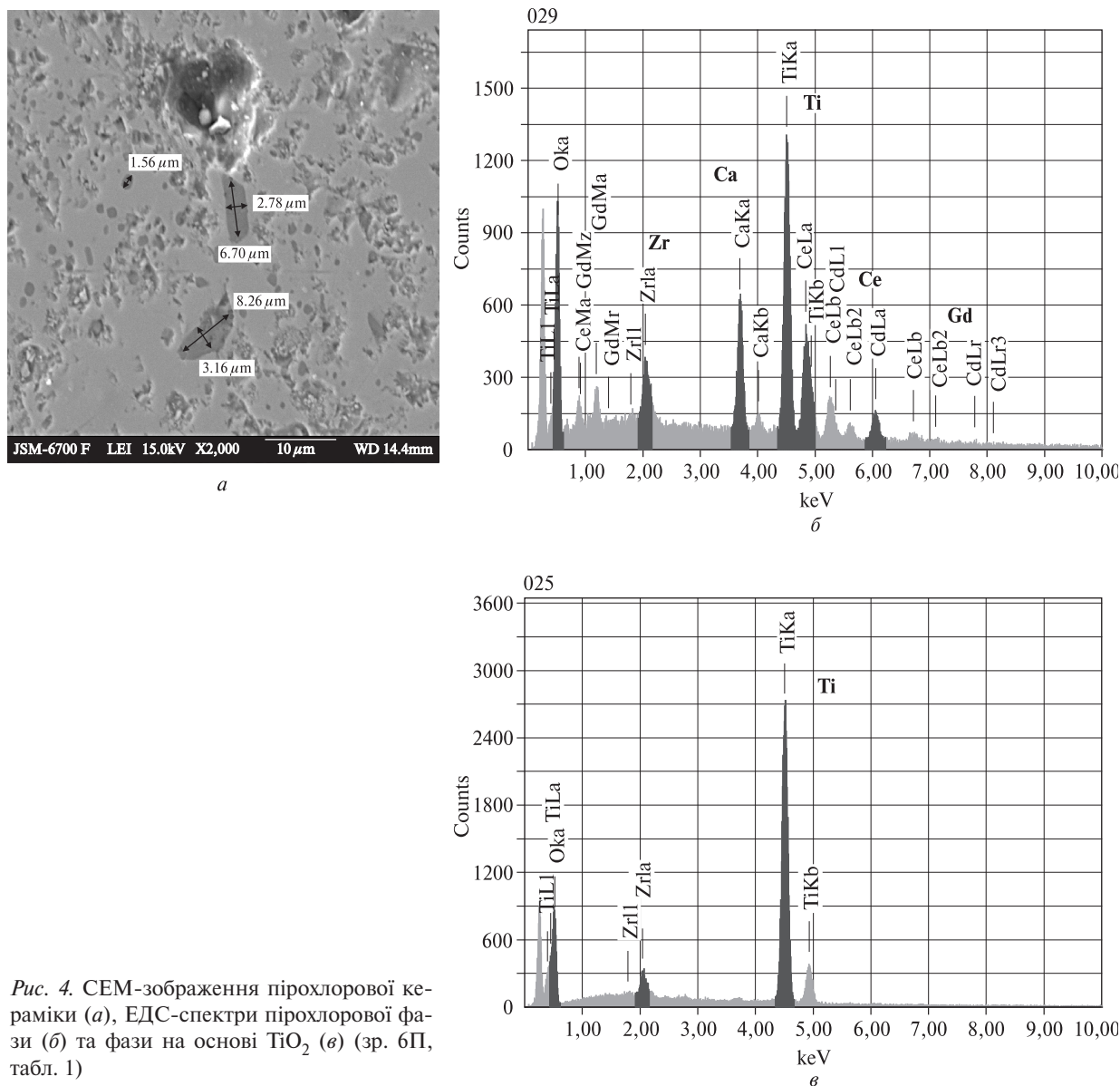


Рис. 4. СЕМ-зображення пірохлорової кераміки (а), ЕДС-спектри пірохлорової фази (б) та фази на основі TiO_2 (в) (зр. 6П, табл. 1)

спостерігаються у шліфі (рис. 2). Підвищення температури спікання (1250–1300 °С) зменшує пористість зразків.

СЕМ/ЕДС-дослідження зразків Ц-Се6 і Ц-Се7 (рис. 3) вказує на наявність двох різновидів цирконоліту (позначених як Z-1 і Z-2) з різним вмістом Се, а також рутилу. Доля Z-1 (світле поле на СЕМ-зображенні) складає близько 60–70 відн. %, а Z-2 (сірі утворення розміром від $1,2 \times 2,3$ до $2,2 \times 3,7$ мкм) — близько 20–30 відн. %. Окрім цирконоліту інших фаз, що містять Се, не виявлено.

Існування двох різновидів було раніше встановлено для U-вмісних цирконолітів в системі $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{UO}_2$, отриманих

за методом ХПС з суміші механоактивованих оксидів [17]. Обидва різновиди, не зважаючи на різницю у складі, відносяться до моноклінної модифікації цирконоліт-2М. Найбільший вміст U в Z-1 і Z-2 складає 0,2 і 0,5 на ф. о. відповідно. Окрім цирконолітів двох різновидів встановлено наявність рутилу і бадделіту.

Хімічний склад Z-2 цільової фази $\text{Ca}_{0,71} \times \text{Ce}_{0,16} \text{Zr}_{0,93} \text{Ti}_{2,05} \text{O}_{6,99}$ (зр. Ц-Се6, табл. 1) відповідає формулі $(\text{Ca}_{0,80} \text{Ce}_{0,24}) \text{Zr}_{0,95} \text{Ti}_{1,91} \text{O}_7$ (табл. 3) і містить відносно більше Се порівняно з теоретичним складом цільової фази. Z-1 характеризується меншим вмістом Се і підвищеним — Ti, а його склад розраховується

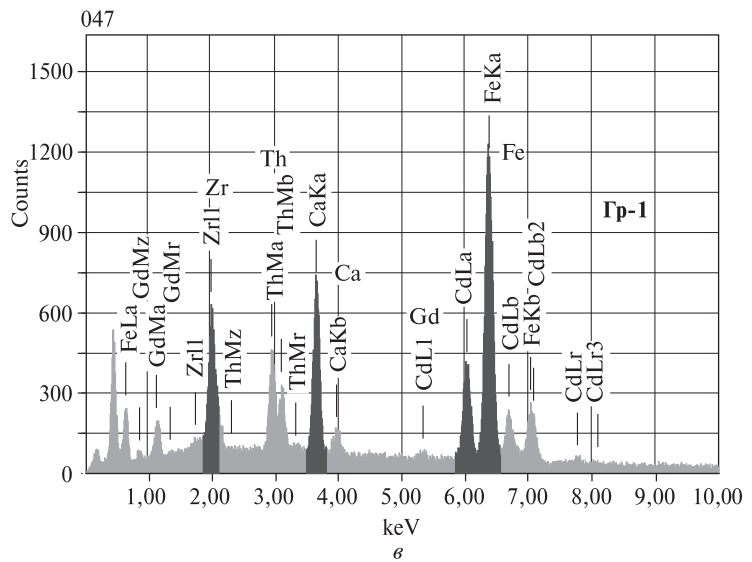
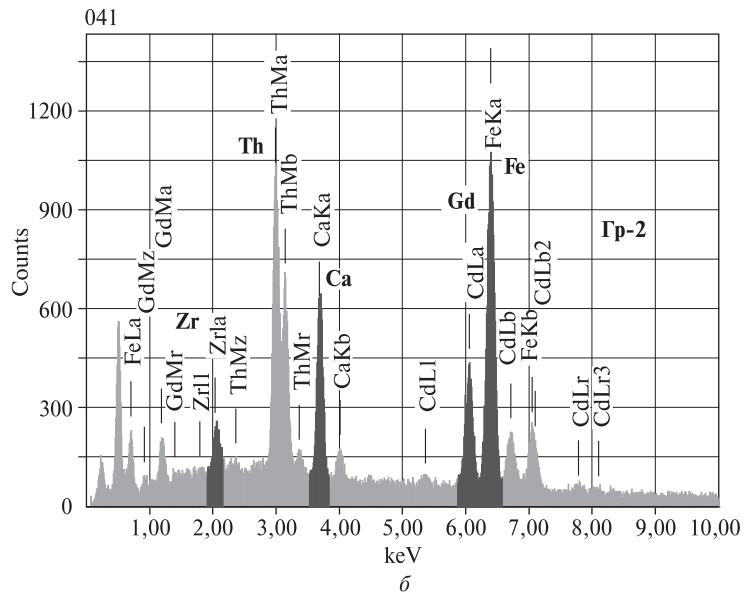
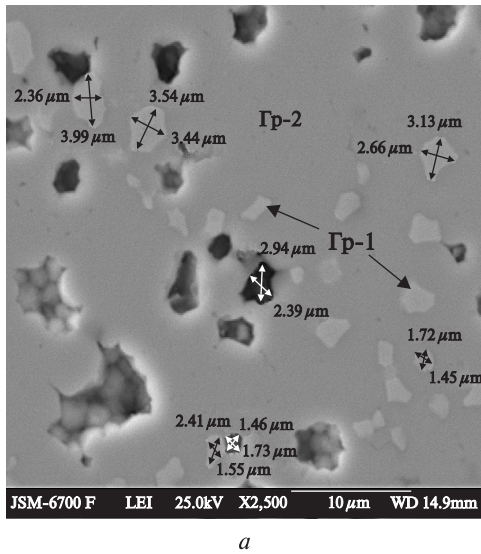


Рис. 5. SEM-зображення гранатової кераміки (а) та ЕДС-спектри різних за складом Th-вмісних гранатових фаз (Гр-1 і Гр-2 (б), відповідно, (б) і (в)) (зр. 1Н-Th, табл. 1)

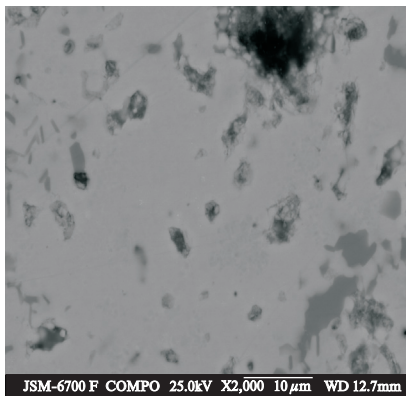
на формулу $(Ca_{0,77}Ce_{0,13})Zr_{0,97}Ti_{2,02}O_7$. Склад рутилових фаз (розмір фаз $1,4 \times 1,2$ мкм) характеризується підвищеним вмістом Zr і відповідає розрахованій формулі $Ti_{0,88}Zr_{0,12}O_2$. Цю фазу можна розглядати як твердий розчин на основі TiO_2 , як це спостерігається у високотемпературній області діаграми $TiO_2 - ZrO_2$ [10].

Аналогічні дані отримано для зразка складу $Ca_{0,66}Ce_{0,27}Zr_{0,86}Ti_{2,04}O_7$ (зр. Ц-Ce7, табл. 1). Хімічний склад Z-2 відповідає формулі $Ca_{0,78}Ce_{0,42}Zr_{0,79}Ti_{1,90}O_7$, а Z-1 — $Ca_{0,81}Ce_{0,16} \times Zr_{1,03}Ti_{1,91}O_7$.

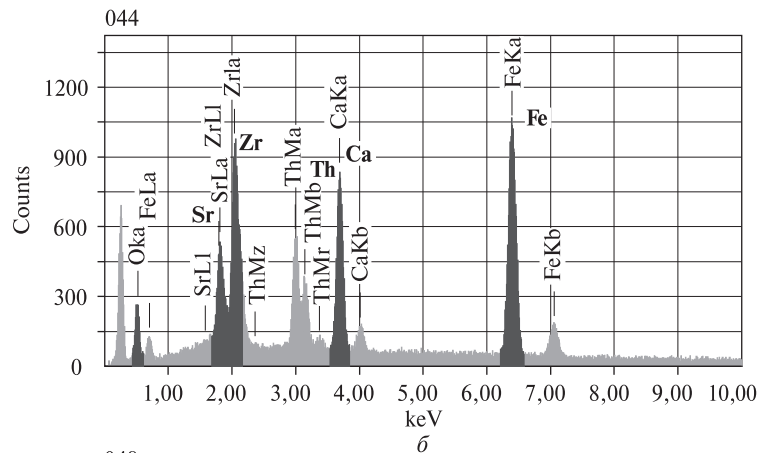
Хімічний склад пірохлорових керамік зразків 1П і 2П (табл. 1), отриманих з шихти сумісно-осаджених гідроксидів, за даними SEM/ЕДС

аналізу практично не відрізняється від розрахованого (формули цільових фаз $Gd_2Ti_2O_7$ і $Gd_2Zr_2O_7$) (табл. 3). Вміст елементів відрізняється від 0,02 до 0,04 на ф. о.

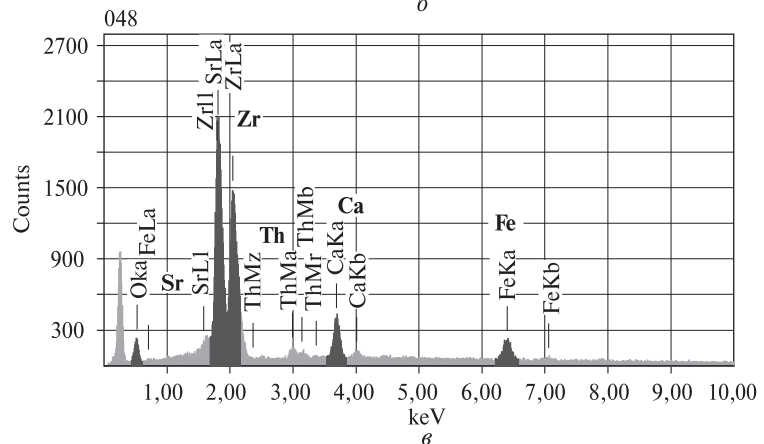
У зразку пірохлорової кераміки, спеченої з шихти гідроксикарбонатів (формула цільової фази $Ca_{0,81}Gd_{0,23}Ce_{0,59}Zr_{0,28}Ti_{2,06}O_7$, зр. 6П, табл. 1), основною фазою є фаза зі структурою пірохлору (>90 відн. %) (рис. 4) з незначними домішками рутилу (<5 %). Хімічний склад пірохлорової фази розраховується на формулу $(Ca_{0,83}Gd_{0,26})Ce_{0,61}Zr_{0,27}Ti_{2,02}O_7$ (табл. 3). Зерна рутилу з домішками Zr (вміст Zr в перерахунку на ZrO_2 змінюється від 6,21 до 6,71 %) мають розміри від 1,5 до 8 мкм (рис. 4, а) і перераховуються на формулу $Ti_{0,96}Zr_{0,04}O_2$.



a



б



в

Рис. 6. СЕМ-зображення гранатової кераміки (а) та ЕДС-спектри фаз на основі гранату (б) і перовськіту (в) (зр. 12Н, табл. 1)

Аналогічна за складом кераміка, отримана за методом ХПС з шихти оксидів (1400 °С, витримка 3 год, процес нагрівання, ізотермічної витримки і охолодження складав близько 21 год), містила пірохлор (<70 % за об'ємом), цирконоліт (~25 %) і перовськіт (~8–10 %) [9]. СЕМ-зображення цієї кераміки демонструють, на відміну від зразків кераміки СОК, мікропористу текстуру.

У гранатовій кераміці зр. 1Н-Th (табл. 1) виявлено два різновиди гранатової фази Гр-1 і Гр-2 (основна), що відрізняються вмістом Th (рис. 5).

Гр-1 складає ~15–20 об. % і характеризується більшим вмістом Th і меншим Zr порівняно з цільовим складом зразка, а вміст Th > Zr. Розміри фази Гр-1 (світлі плями на рис. 5) складають від 1,4 × 1,7 до 3,4 × 3,5 мкм. Кристалохімічну формулу Гр-1 можна представити у вигляді $(Ca_{1,67}Gd_{1,32})(Th_{0,79}Zr_{0,43} \times Fe_{0,95})Fe_3O_{12}$.

Гр-2 складає ~80–85 % і характеризується меншим вмістом Th і більшим Zr порівняно з цільовим складом, при цьому Th < Zr. Кристалохімічну формулу Гр-2 можна пред-

ставити у вигляді $(Ca_{1,56}Gd_{1,02}Th_{0,30})(Zr_{1,27} \times Fe_{0,85})Fe_3O_{12}$. Усереднений хімічний склад зерен неполірованої поверхні керамічного зр. 1Н-Th близький до цільового складу і перераховується на формулу $(Ca_{1,56}Gd_{1,07}Th_{0,39}) \times (Zr_{1,13}Fe_{0,87})Fe_{2,98}O_{12}$.

Наявність двох різновидів гранатової фази, що відрізняються вмістом Th, підтверджується даними досліджень Th-вмісних феритгранатів подібного складу, отриманих за методом ХПС вихідних оксидів [14].

Sr-вмісний зразок феритгранату (зр. 12Н, табл. 1) у присутності Th містить гранатову і перовськітову фази (~75–80 об. % гранату і 15–20 — перовськіту), а також незначну кількість гематиту (<5 об. %). За даними ЕДС-аналізу (світле поле на СЕМ-зображенні, рис. 6) склад гранатової фази наближений до цільового складу $(Ca_{1,5}Sr_{1,0}Th_{0,5}Zr_2Fe_3O_{12})$, а розрахована формула відрізняється від 0,01 до 0,03 ф. о. і записується у вигляді $(Ca_{1,51}Sr_{0,99}Th_{0,50}) \times (Zr_{1,99})Fe_{3,03}O_{12}$ (табл. 3). (Sr, Zr)-перовськіт містить в середньому, %: CaO — 5–6,5, Fe₂O₃ — 4,7–6,6, а також ThO₂ — 3,4–4,9 і перераховується на формулу $(Sr_{0,78}Ca_{0,20}Th_{0,03})(Zr_{0,87} \times$

$\times \text{Fe}_{0,15} \text{O}_3$. Зерна гематиту (темні плями на СЕМ-зображенні, рис. 6, а) містять Sr, Zr (до 10 %) і Ca, Th (1–3 %).

Зразки, що відповідають цільовому складу $\text{Ca}_2\text{La}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ і $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1,0}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (відповідно, зр. 1Н і 10Н, табл. 1), є однофазними. Склад гранатових фаз перераховується, відповідно, на формули $(\text{Ca}_{2,00}\text{La}_{1,01})(\text{Zr}_{1,97})\text{Fe}_{3,02}\text{O}_{12}$ і $(\text{Ca}_{1,99}\text{Gd}_{1,01})(\text{Zr}_{2,02})\text{Fe}_{2,96}\text{O}_{12}$ (табл. 3).

Висновки. З застосуванням методу холодного пресування і спікання шихти сумісно-осаджених компонентів (гідроксиди, гідроксикарбонати) синтезовано мінералоподібні керамічні матриці на основі штучних аналогів мінералів — цирконоліту, пірохлору і гранату з одночасним введенням у високореакційну шихту елементів-імітаторів радіоактивних актиноїдів і лантанойдів. Досліджено їх фазовий склад. Всі імітатори радіонуклідів від-

ходів ізоморфно фіксуються у структурі отриманих сполук і не утворюють власних оксидних фаз.

2. Установлено, що значення температури синтезу матриць на основі цирконоліту, пірохлору і феритгранату на 200–300 °С нижчі, а ізотермічна витримка щонайменше у два-три рази менша, ніж у разі застосування методу холодного пресування і спікання шихти вихідних оксидів.

3. Показано високу ступінь однорідності термообробленої шихти сумісноосаджених компонентів і малий розмір мікрочастінок (<5 мкм), які забезпечують гарну спікаємість кінцевого полікристалічного продукту отриманих керамічних зразків.

4. Керамічні зразки мають мінімальну пористість (зустрічаються окремі пори розміром ~1–1,5 мкм) або взагалі не мають її.

1. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. — М.: Наука, 1985. — 261 с.
2. Беляков А.В., Лукин Е.С. Физико-химические основы получения порошков твердых растворов и сложных оксидов // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1987. — Вып. 146. — С. 5–17.
3. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. — М.: Химия, 1978. — 432 с.
4. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. — К.: Вища шк., 1969. — 560 с.
5. Карпенко В.С. Радиоактивные ореолы вокруг включений в андрадите // Вопросы прикладной радиогеологии. — М.: Госатомиздат, 1963. — С. 157–173.
6. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В. и др. Особенности фазообразования при синтезе матриц актиноидов // Докл. РАН. — 2002. — 383, № 1. — С. 95–98.
7. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. — М.: Металлургия, 1986. — 480 с.
8. Рентгеновская база данных PCPDFWIN 2.02. JCPDS-ICDD. — 1999.
9. Соболев И.А., Мясоедов Б.Ф., Стефановский С.В. и др. Влияние условий синтеза на фазовый состав и строение уран- и плутонийсодержащих керамик на основе цирконолита и пиохлора // Радиохимия. — 2001. — 43, № 2. — С. 113–118.
10. Торопов Н.А., Барзаковский В.Л., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. Вып. 1. Двойные системы. — Л.: Наука, 1969. — 882 с.
11. Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О., Вишневський О.А., Литвиненко Ю.О. Фазовий склад феритгранатових керамік ряду $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ та їх ізоморфна ємність до лантанойдів // Мінерал. журн. — 2009. — 31, № 3. — С. 26–34.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1965. — 976 с.
13. Шульга Ю.А. Обращение с различными типами радиоактивных отходов: Обзор // Атом. техника за рубежом. — 2002. — № 8. — С. 3–10.
14. Юдинцева Т.С. Изучение синтетических ферритных гранатов в связи с проблемой иммобилизации актинидных отходов // Геология руд. месторождений. — 2005. — 47, № 5. — С. 444–450.
15. Lumpkin G.R. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems // J. Nucl. Mater. — 2001. — 289. — P. 136–166.
16. Scientific and technical basic for geological disposal of radioactive wastes // Techn. Rept Ser. No 413, IAEA, Vienna. — 2003. — 81 p.
17. Stefanovsky S.V., Ioudintsev S.V., Ochkin A.V. et al. Sintered (Sr, U)-Containing Zirconolite Ceramics Study // MRS'97, Switzerland. — 1997. — P. 148–149.

Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН та МНС України, Київ
Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Надійшла 20.07.2009

РЕЗЮМЕ. С помощью метода холодного прессования и спекания шихты совместноосажденных компонентов (гидроксиды и гидроксокарбонаты) синтезированы консервирующие керамические матрицы на основе искусственных аналогов минералов — цирконолита, пирохлора и граната с одновременным введением в шихту элементов-имитаторов радиоактивных актиноидов и лантаноидов. Исследован их фазовый состав. Значение температуры синтеза матриц на 200—300 °С ниже, чем при использовании метода холодного прессования и спекания шихты смеси оксидов. Показана высокая степень однородности термообработанной шихты совместноосажденных компонентов и малые размеры микрокристаллитов, которые обеспечивают хорошую спекаемость конечного продукта при получении керамического материала.

SUMMARY. The preserving ceramic matrices are synthesized by the cold pressing and sintering method applied for mixture of co-precipitated components (hydroxides and hydroxo-carbonates) based on the artificial analogues to minerals — zirconolite, pyrochlore and garnet, with simultaneous inserting of elements-imitators of radioactive actinoids and lanthanoids into the mixture. Their phase composition is investigated. The temperature of matrices synthesis is 200—300 °С below, than in the case when the mentioned method is applied for the mixture of oxides. The homogeneity high degree of the heat-treated mixture of co-precipitated components and small sizes of microcrystallites which provide good sintering of final product at ceramic material production, are demonstrated.