

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНАТОВЫХ МАТРИЦ АКТИНИДОВ**Лившиц Т.С. (ИГЕМ РАН), Лизин А.А. (НИИАР)***lita_232@yahoo.com; тел.: (499) 230-82-82*Ключевые слова: *Актиниды, лантаниды, ферригранаты, радиационная устойчивость, аморфизация*

Актиниды, лантаниды, а также Fe и Zr, выделенные из высокоактивных отходов в отдельную фракцию, предложено заключать в кристаллические матрицы и затем размещать в подземных хранилищах [1-4]. Ферриты с гранатовым типом структуры ($Ia3d$, $Z=8$) являются одними из потенциальных матричных фаз [5]. Для иммобилизации отходов от конверсии оружейного плутония с Al и Ga рассматриваются алюминатные гранаты, которые также могут быть использованы как инертная матрица для трансмутации актинидов [6]. Одним из основных свойств фаз для иммобилизации или трансмутации является их радиационная устойчивость. Ее характеризуют критическая доза облучения ($D_{кр}$), при накоплении которой структура полностью разрушается, и критическая температура ($T_{кр}$), при которой вещество не аморфизуется с увеличением дозы. Радиационную прочность матриц определяют введением в них короткоживущих актинидов ($Sm-244$, $Pu-238$, $Am-241$), облучением тяжелыми ионами, а также изучением природных U,Th-содержащих аналогов. В природе отсутствуют гранаты с высокими содержаниями U и Th. Лишь недавно опубликованы результаты исследования природных гранатов, содержащих более 20 мас.% оксида урана [7]. Однако возраст минералов, 2.5 млн. лет, не позволяет определить их радиационную устойчивость, поскольку их структура не накопила достаточного количества радиационных повреждений. Изучение гранатов с короткоживущими актинидами позволяет воспроизвести за короткое время процессы, которые будут происходить в матрице с реальными отходами за многие тысячи лет хранения.

Исследованы гранаты составов $(Ca_{1.5}Gd_{0.91}Sm_{0.09}Th_{0.5})ZrFe_4O_{12}$ и $Y_{2.88}Sm_{0.12}Al_5O_{12}$ с 2-3 мас.% изотопа Sm-244 ($T_{1/2}=18$ лет). Распределение кюриум в образцах было изучено с использованием его имитатора - Sm. Полученные результаты позволили предположить, что весь Sm войдет в состав гранатовой фазы. Образцы получены прессованием (25 °C, 200 мПа) с последующим спеканием компонентов исходной шихты в течение 4-5 часов при 1350°C (Fe-гранат) и 1450°C (Al-гранат). Для синтеза последнего потребовались две промежуточные стадии перетирания и спекания. Свойства полученных гранатов исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА, гранат является основной фазой в образцах. В небольших количествах присутствуют торинит (в системе с Fe) и корунд (в системе с Al). Поскольку количество второстепенных фаз мало, составы полученных гранатов близки к целевым.

На рентгенограммах образцов, снятых сразу после синтеза (рис. 1), отчетливо проявлены все гранатовые отражения. Значение параметра элементарной ячейки составляет 12.01 Å и 12.65 Å для алюминатного и ферритного гранатов соответственно.

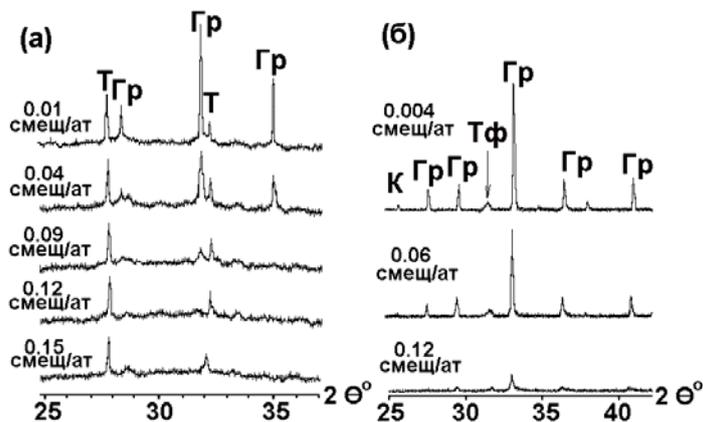


Рис.1. Наблюдаемое на рентгенограммах последовательное разрушение структуры (а) ферритного и (б) алюминатного гранатов с увеличением накопленной дозы облучения. Гр - гранат, Т - торинит, К - корунд, Тф - тефлон

С увеличением времени наблюдения картины рентгеновской дифракции образцов изменяются: интенсивность гранатовых рефлексов снижается, а ширина увеличивается, менее интенсивные пики исчезают. Отмечается смещение рефлексов гранатов в область меньших углов, что свидетельствует о возрастании размера их элементарной ячейки. Увеличение объема элементарной ячейки (разбухание) ферритного и алюминатного гранатов составляет 0.9 % и 2.1 % соответственно. Наблюдаемые изменения обусловлены накоплением в гранатовой структуре радиационных повреждений при взаимодействии атомов решетки с продуктами α -распада Cm (в основном с ядрами отдачи). Разупорядочение структуры ферритного граната происходит при накоплении дозы облучения 0.15-0.17 смещ./ат. Алюминатный гранат, накопивший дозу 0.21 смещ./ат, пока полностью не аморфизовался.

Радиационная устойчивость гранатов различного состава (природных силикатных и искусственных ферритных) изучена ранее облучением фаз ионами Kr^{2+} [8,9]. Полученные значения $D_{кр}$ находятся в интервале 0.15-0.20 смещ./ат.

В работе [10] приведены результаты определения критической температуры при облучении ионами Kr^{+} ферриграната, близкого по составу к изученному в настоящей работе. Значение $T_{кр}$ составляет 550°C. Устойчивость граната состава $Y_3Al_5O_{12}$ определена при облучении нейтронами ($T=540^\circ C$) [6]. При дозе облучения 4 смещ./ат. не отмечено никаких изменений в гранатовой структуре, а при 17 смещ./ат. появляются лишь точечные дефекты. Это свидетельствует о том, температура достигла критического значения, и структура алюминатного граната не разрушается при увеличении дозы облучения.

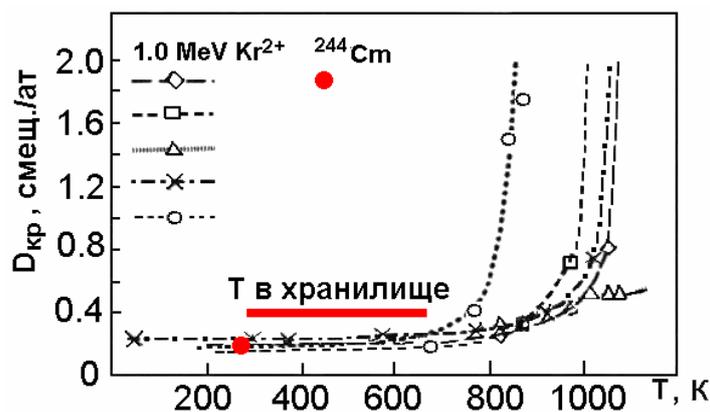


Рис.2. Зависимость аморфизационной дозы гранатов различного состава при их облучении ионами Kr^{2+} [9] или введении в них ^{244}Cm от температуры

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что алюминатный гранат более устойчив к радиационному воздействию при распаде Cm-244, чем ферритный. По радиационной устойчивости ферриты с гранатовой структурой близки к хорошо изученным матрицам актинидов на основе (Gd,Ti)-пирохлора и монацита, а алюминаты - к устойчивости цирконолита [11-12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-05-00024-а)

Литература

1. Егоров Н.Н., Захаркин Б.С., Лазарев Л.Н. и др. // Радиоэкологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства // Обнинск. 1994. Ч.1. С. 33-42.
2. Warin D. Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation // Proc. of the 7-th Information Exchange Meeting, 14-16, October, Jeju. 2002. P. 53-60.
3. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива // М.: Атомэнергоиздат. 2006. 573с.
4. Ringwood A.E. // Mineralogical Magazine. 1985. V. 49. 2. P. 159-176.
5. Юдинцев С.В. // Геология рудных месторождений. 2003. V. 45. № 2. С. 172-187.
6. Горский В.В. // Атомная техника за рубежом. № 10-12. 2000. С. 3-8.

7. Галускина И.О., Газеев В.М., Галускин Е.В. и др. // Тезисы 2-го Международного симпозиума «Уран: ресурсы и производство», 26-28 ноября 2008. Москва. С. 31.
8. Utsunomiya S., Yuditsev S.V., Ewing R.C. // J. of Nuclear Materials. 2005. No 336. P. 251-260.
9. Utsunomiya S., Wang L.M., Yuditsev S., Ewing R.C. // J. of Nuclear Materials. 2002. No 303. P. 177-187.
10. Utsunomiya S., Yuditsev S.V., Ewing R.C. // J. of Nuclear Materials. 2005. No 336. P. 251-260.
11. Wang S.X., Begg B.D., Wang L.M. et al. // J. of Mat. Research. 1999. V. 14. No 12. P. 4470-4473.
12. Burakov B.E., Yagovkina M.A., Garbuzov V.M. et al. // Proc. of Sympos. "Sci. Bas. Nucl. Waste Managem. - XXVIII". 2004. V. 824. P. 219-224.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geoecol-8.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна