



Classified Index: TL941
U. D. C: 628

Southwest University
of Science and Technology
Master Degree Thesis

Studies on the Sphene Solidification
Simulated Tetravalent Actinide

Grade: 2007
Candidate: Wei Zhao
Academic Degree Applied for: Master Degree
Speciality: Material Science
Supervisor: Professor Yuancheng Teng

June 3, 2010

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西南科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：赵伟

日期：2010.6.10

关于论文使用和授权的说明

本人完全了解西南科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文的复印件，允许该论文被查阅和借阅；学校可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签名：赵伟

导师签名：滕斌

日期：2010.6.10

摘 要

以 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ / $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Al_2O_3 为原料, 利用 Ce^{4+} 、 U^{4+} 来模拟 An^{4+} , 采用固相反应合成工艺, 制备掺铈榍石固溶体、掺铀榍石固溶体和掺铀榍石基人造岩石固化体。借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS)、背散射电子像 (BES) 等分析手段, 研究了榍石固溶模拟 An^{4+} 的固溶机理、固溶量等。根据国家标准 GB7023-86 中高放废物标准浸泡法, 研究了掺铀榍石基人造岩石固化体的抗浸出性能。结果表明: 引入 Al^{3+} 作为电价补偿时, Ce^{4+} 固溶在 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 固溶体中, 其最大固溶量是 12.61%; 引入 Al^{3+} 作为电价补偿时, U^{4+} 固溶在 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{U}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 固溶体中, 其最大固溶量是 8.51%; 不引入电价补偿时, Ce^{4+} 固溶在 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Ce}_x\text{TiSiO}_5$ 固溶体中, 其最大固溶量为 10.98%; 不引入电价补偿时, U^{4+} 固溶在 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$ 固溶体中, 其最大固溶量为 5.98%; 合成掺 Ce 榍石固溶体的较佳温度为 1260°C , 合成掺 U 榍石固溶体的较佳温度为 1240°C ; 掺铀榍石基人造岩石固化体的较佳烧结合成温度为 1260°C ; 掺铀榍石基人造岩石固化体具有良好的抗浸出性能, 42 天浸出率小于 $1.0 \times 10^{-7} \text{cm/d}$, 元素归一化浸出率小于 $2.14 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

关键词: 榍石; 人造岩石; 固溶; 铈; 铀; 浸出率

Abstract

The synroc of sphene doped uranium(U) and sphene solid solution respectively doped cerium(Ce) and uranium(U) were synthesized by the solid phase reaction, using CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 , $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Al_2O_3 as raw materials, employing Ce^{4+} and U^{4+} to simulate tetravalent actinides(An^{4+}). The solidifying mechanism and solid-soluted content of respectively doped cerium and uranium in sphene and so on were studied by Powder X-ray diffraction (XRD), Scanning electronic microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS), Backscattered electron images (BES). The leaching test of the synroc of sphene doped uranium was systematic investigated according to standards leaching test of GB7023-86. The results indicate that when introduce Al^{3+} to sphene as compensation of electricity price, Ce^{4+} could be well solidified to $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$, and the solid-soluted content is approximately range 12.61%. U^{4+} could be solidified to $\text{Ca}_{(1-x)}\text{U}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$, and the solid-soluted content is approximately range 8.51%. With no compensation of electricity price, Ce^{4+} could be solidified to $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Ce}_x\text{TiSiO}_5$, the solid-soluted content is approximately 10.98%. U^{4+} could be solidified to $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$; the solid-soluted content is approximately 5.98%. The appropriate synthesis temperature of sphene solid solution doped Ce was 1260°C . The appropriate synthesis temperature of sphene solid solution doped U was 1240°C . The better sintering temperature of the synroc of sphene doped U was 1260°C . The synroc of sphene doped U had good leaching properties, The leaching rate and The unitary leaching rate of 42 days were less than $1.0 \times 10^{-7} \text{cm/d}$ and $2.14 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ respectively.

Keywords: sphene; synroc; solidify; cerium; uranium; leaching rate

目 录

1	绪论	1
1.1	HLW 的产生及特点	1
1.2	HLW 的固化处理	2
1.2.1	玻璃固化	3
1.2.2	人造岩石固化	4
1.3	HLW 人造岩石固化的研究现状	10
1.3.1	钙钛锆石基人造岩石固化的研究现状	10
1.3.2	其他矿物人造岩石固化的研究现状	12
1.4	榍石基人造岩石固化处理 HLW 的研究现状	13
1.4.1	榍石的组成及基本结构	13
1.4.2	榍石基人造岩石固化处理 HLW 的研究现状	14
1.4.3	榍石基人造岩石固的应用前景	16
1.5	课题来源及选题意义	17
1.5.1	课题来源	17
1.5.2	选题意义	17
1.6	课题的特色与创新	17
2	实验	18
2.1	原料及实验设备	18
2.1.1	实验原料	18
2.1.2	实验设备	18
2.2	实验原理	18
2.2.1	铜系元素在榍石中的固溶机制	18
2.2.2	铜系元素在榍石中的固溶情况	19
2.3	实验方案及样品的制备	19
2.3.1	实验方案	19
2.3.2	实验配方及工艺流程	21

2.4	分析测试	23
3	榴石固溶铈的研究	24
3.1	样品制备	24
3.2	样品表征	25
3.3	结果分析与讨论	25
3.3.1	引入电价补偿	25
3.3.2	不引入电价补偿	31
3.4	小结	37
4	榴石固溶铀的研究	38
4.1	还原剂的选择	38
4.1.1	还原实验原理	38
4.1.2	实验方案	38
4.2	样品制备	39
4.3	样品表征	39
4.4	结果分析与讨论	40
4.4.1	还原剂的反应温度	40
4.4.2	引入电价补偿	40
4.4.3	不引入电价补偿	44
4.5	小结	46
5	掺铀榴石固化体的烧结研究	47
5.1	实验	47
5.1.1	样品制备	47
5.1.2	样品表征方法	48
5.2	结果分析与讨论	49
5.2.1	烧结温度对榴石基人造岩石密度的影响	49
5.2.2	榴石基人造岩石的 XRD 分析	51
5.3	榴石基人造岩石的 SEM 分析	52
5.4	小结	53
6	掺铀榴石固化体抗浸出性能的研究	54

6.1 实验	54
6.1.1 样品制备	54
6.1.2 实验方法	54
6.1.3 浸出液分析	55
6.1.4 浸出率的计算方法	56
6.2 结果分析与讨论	56
6.2.1 浸出率及累计浸出分数	56
6.2.2 元素归一化浸出率	57
6.3 小结	59
结 论	60
致 谢	61
参 考 文 献	62
攻读硕士学位期间发表的学术论文及研究成果	67

1 绪论

随着核能的开发和核技术的广泛应用,核科学与技术取得了长足的进步,并广泛应用于国防、科研、工业、农业和医学等诸多领域。核能在为人类做出巨大贡献的同时,也产生了大量的高放射性废物(HLW, High Level-radioactive Waste),它们对人类生存和自然环境造成了直接或潜在的危害。如何安全有效地处理和处置 HLW,已成为核科学和核工业面临的日益迫切的重要课题与任务,是影响核能可持续利用的关键因素之一。

1.1 HLW 的产生及特点

核废物是指含有放射性核素或被放射性核素所污染,其放射性核素的浓度或活度大于监管机构确定的清洁解控水平并且预期不再使用的物质。核废物主要以固态、液态和气态形式存在,其物理和化学特性、放射性浓度或活度、半衰期和毒性可能差别很大。根据国际原子能机构(IAEA)处置要求,把废物分为三大类:免管废物、低中放射性废物和高放射性废物^[1]。

① 免管废物:是对公众成员剂量低于 0.01mSv,无需放射学限制的废物。

② 低中放射性废物:(简称低中放废物)是对公众成员年剂量大于 0.01mSv,热功率低于 2Kw/m³的废物,低中放废物可分为短寿命低中放废物和长寿命低中放废物。

短寿命低中放废物是在规定的控制期内,所含的放射性核素将衰变到可忽略水平的低中放废物。短寿命放射性核素的半衰期通常为短于或等于 30 年。长寿命低中放废物是含有长寿命放射性核素,其数量或浓度较高,要求同生物圈长期隔离的放射性废物。“长寿命核素”指的是半衰期大于 30 年的核素。

③ 高放射性废物(简称高放废物)是释热率高于 2kW/m³,且长寿命放射性核素的比活度高于对短寿命废物的限值。它需要进行地质处置。高放废物的放射性核素的含量或浓度高,释热量大,操作和运输过程中需要特殊屏蔽。这类废物主要是乏燃料后处理产生的含大量裂变产物的高放废液及其固化体、准备直接处置(一次通过式)的乏燃料及相应放射性水平的其他废物。各国的放射性废物分类方法差别很大,尚没有统一标准。我国放射性废物分

类标准 GB9133-1995 所规定的高放废物为：高放废液，比活度 $>4 \times 10^{10}$ Bq/L；高放固体废物，比活度 $>4 \times 10^{11}$ Bq/kg 或释热率 >2 kW/m³ (T12 >30 a，不包括 α 废物)。由于高放废物的放射性水平高、释热量大和放射毒性大，其处理和处置难度大、费用高。

核废物与其他废物及其他有毒、有害物质处理方法不同在于核废物中放射性的危害作用不能通过化学、物理或生物的方法来消除，而只能通过其自身固有的衰变规律降低其放射性水平，最后达到无害化^[2-4]，其中 HLW 对生物圈危害尤为严重。

HLW 的特点是放射性核素的含量或浓度高，毒性大，腐蚀性强，释热量大，操作和运输过程需要特殊屏蔽防护。HLW 主要包括乏燃料后处理产生的大量裂变产物的放射性废液及其固化体，准备直接处理的乏燃料和相应放射性水平的其他废物^[5-6]。

HLW 的产生主要来源于以下几个方面：(1)各类动力堆(包括核电站、核动力船舰、核动力卫星等)的运行产生的乏燃料；(2)乏燃料的后处理；(3)核武器的研究、生产和试验活动等。其中 HLW 主要产生于乏燃料及其后处理。

目前，中国有 6 座核电站共 11 台机组发电运行，装机容量将达到 692.4 万 KW，每年产生乏燃料超过 170 吨，建设中和筹建中的核电站共 38 座。预计在 2020 年之前核能发电量将达 3600 万 KW，占总发电量的 4%，届时将有大量的乏燃料产生。到 2020 年我国产生的乏燃料累计将达到 2000 吨，此后，每年将产生约 1000 吨乏燃料。我国现已存储了一定量的军工 HLW，核能发电将累积更多的 HLW，这些 HLW 急需得到比较安全的处理与处置。

高放废液中的锕系放射性核素具有毒性大、半衰期长的特点，其半衰期通常在几十万年到几千万年，因此，锕系 HLW 的安全固化处理一直是 HLW 固化处理和处置的技术难题之一，在科学、技术和工程上是一个严峻挑战。HLW 的安全处置关系到人类生存、环境保护和国内外核工业持续发展的重大问题，安全处理、处置 HLW 已不再是一个单纯的科学技术难题，而是一个国际性的政治问题和社会问题。开展锕系 HLW 安全固化处理的应用基础研究，推进 HLW 安全固化、处置技术的发展，对人类生存、环境保护和国内外核工业持续发展具有重要的社会效益和经济效益^[7-8]。

1.2 HLW 的固化处理

放射性废物给环境和人类的健康带来了严重的威胁，到目前为止，现代

科学技术仍不能将核素重新利用，因此只能将其当废物处理掉。将放射性废物进行固化处理后形成的固化体要实施最终处置。核废物处置的根本目的是将放射性废物进行隔绝封闭处理，以防止核素通过扩散和迁移进入生物圈对环境 and 人类构成威胁。放射性废物的处置主要有工程近地表处置场、洞穴处置库、废矿井处置库、深岩层处置和废矿井处置，其中 HLW 固化体的处置主要是深岩层处置法和废矿井处置法。

把核废物固溶在固化体中为设计的第一道屏障，称为固化处理。对核废物进行有效的固化处理主要为了三个目的：一是将放射性核素固溶，阻挡放射性核素进入人类生物圈；二是使液态的放射性物质转变成便于安全运输、贮存和处置操作的固化体；三是减少废物的体积。核废物经固化处理得到的固化体在贮存和处置过程中会受到地下水、地面水侵蚀，气候变迁，核废物本身衰变热和射线辐照以及植物、微生物影响等各种各样物理、化学、生物的破坏作用，因此，固化体需要满足以下要求^[9]：

(1) 有足够机械强度，能经受运输操作和事故撞击。若容易破碎成许多小块和形成粉末，则会增加表面积，使放射性核素容易被水浸泡出来形成放射性气溶胶污染环境。

(2) 热稳定性好，受到外火源短时间作用不着火，不溶解，不分解。自身蜕变热引起的升温不引起自燃，不引起固化体性能明显劣化。

(3) 有优良抗浸出性能。在处置状态下，地下水是核素浸出的重要介质，因此固化体的抗浸出性能及其重要，浸出率越低，安全性越高。

(4) 辐照稳定性好，即使废物自身产生的辐照剂量累计到很大时，也不产生很多辐解气体和显著降低废物性能。

(5) 不含有游离液体，不腐蚀包装容器，不逸出气体，不发生燃爆反应，不易受细菌、微生物的侵蚀作用。

高放废液通过蒸发，浓缩体积，暂存在后处理厂的不锈钢罐中。由于不锈钢罐的使用寿命只有 15-20 年，高放废液不可能长期存放，必须及时、安全地对这这些废液进行固化。高放废液的固化是选择稳定性很高的固化基质，长时期包容这些核素。HLW 固化方法主要有：玻璃固化、人造岩石固化等。

1.2.1 玻璃固化

玻璃固化的原理是将无机物与放射性废物以一定的配料比混合后，在高温（900-1200℃）下煅烧、熔融、浇注，经退火后转化为稳定的玻璃固化体。

玻璃固化体浸出率低、减容比大、辐照稳定性和导热性较好, 1978 年已达到工业化运行水平^[10-13]。我国对玻璃固化处理高放废物技术也进行了实验研究。目前, 国内外研究较多, 性能最为优越的玻璃固化体为硼硅酸盐玻璃固化体^[7,14-15]。近年来, 玻璃固化技术得到了很大发展, 人们不仅研究用它来固化处理高放废物, 而且用它来处理中低放废物, 超铀元素废物等。高放废物玻璃固化工艺过程包括: 高放废液的脱硝(加入甲醛或甲酸破坏硝酸根)、浓缩、煅烧, 再加入玻璃形成剂, 熔融、澄清、浇注等。

玻璃固化处理 HLW 技术比较成熟, 已经进行工业化处理; 生产时可以同时固化高放废物的全部组分, 荷载量在 10-30wt.%。但是由于玻璃属于介稳相, 晶相不稳定, 在高温和潮湿条件下, 玻璃相会溶蚀、析晶, 浸出率迅速增加; 一些偶然因素比如地震、泥石流等, 会造成玻璃固化体碎裂或粉化后, 浸出率会大幅度提高; 另外玻璃固化处理工艺成本较高且在处理过程中会产生大量有害气体。

1.2.2 人造岩石固化

陶瓷固化是 20 世纪 80 年代发展起来的固化处理高放废物的处理方法。陶瓷固化的原理是通过将高放废液与陶瓷基料混合, 经煅烧、高温高压下的固相反应(或熔融), 缓慢冷却得到稳定晶相的陶瓷固化体。

陶瓷固化体固化放射性核素的能力强, 浸出率低, 耐潮湿和高温, 处理和处置成本较低。它被广泛认为是固化处理高放废物的理想固化体, 受到世界各国的高度重视。但是陶瓷固化在处理放射性废物时存在着局限性, 单一陶瓷矿物只能固化部分高放范围组分, 一些陶瓷固化体受放射性废物辐照(主要为 α 辐射)损伤较大导致固化体体积膨胀, 浸出率升高, 另外陶瓷固化法的研究不如玻璃法充分, 工艺也不够成熟, 因此, 要使其在实际中应用, 还需进行更深入的研究^[16-18]。

人造岩石固化(Synthetic rock, 简称 synroc)是由澳大利亚科学家林伍德(A.E.Ringwood)教授受自然界中某些含放射性核素的天然矿物能够稳定存在上亿年的启发, 研制用于固化高放废物的钛酸盐陶瓷固化体。

人造岩石固化处理放射性核素是根据“类质同象”、“矿相取代”、“低温共熔”原理研制开发的一种多晶相钛酸盐陶瓷固化体, 其主要的矿物包括碱硬锰矿($\text{BaAl}_2\text{Ti}_8\text{O}_{16}$), 钙钛锆石($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)及钙钛矿(CaTiO_3)三种钛酸盐类和金红石(TiO_2)等物理、化学性稳定的矿物相。人造岩石固化处理是利用矿物学上

的类质同象替代,把放射性核素包容进人造岩石的晶相结构中获得安全处理。具体方法是通过高温固相反应,将大部分核废物元素直接固溶在矿相的晶格位置,一部分废物元素被还原成金属单质,包容于合金相中,形成一种热力学稳定的、多相钛酸盐矿物固溶体^[19-20]。

人造岩石固溶体对放射性核素的固化表现出来的各种突出的优良性能,受到包括美国、日本、俄罗斯和中国等许多有核国家广泛重视,它们相继对人造岩石固化的矿相结构、组成、制备工艺和性能测试等做了大量的研究和评价,积累了一定的经验和相关资料,人造岩石固化也被公认为第二代 HLW 和长寿命放射性废物固化体^[14,21-28]。以下将从人造岩石固化的特点、基材选择等方面对其进行介绍。

(1) 人造岩石固化的特点

人造岩石(synroc)固化也被称为合成岩石固化、人造矿物固化、合成矿物固化、矿物固溶体固化等等。这种把放射性核素包容进人造岩石的晶格中得到稳定固溶体的方法,可统称为放射性废物固化处理的“晶格固化”^[29]。

晶格固化法所得到的固溶体是含有某种或某几种放射性原子或离子的某种稳定的矿物晶体,利用晶格固化 HLW,放射性核素在固化体处于能量最低、最稳定的状态,放射性废物的原子或离子不应被吸附在晶体表面和处于多晶体晶间裂隙中。

① 人造岩石的优点:

I、人造岩石固溶体具有很高的物理性能、化学性能和抗辐射稳定性,人造岩石固化附体孤立、固定、隔离放射性核素的能力强,放射性核素在固化体中的浸出率低。人造岩石固化体即使在潮湿和高温的恶劣环境中,固化体自退火作用增强,也不会受到严重损害,浸出率也不会显著增加。

II、人造岩石固化体抗风化、侵蚀能力强,具有超长期的稳定性(最长可达几亿年),非常有利于对半衰期中长的高放废物进行永久性处理和处置。

III、人造岩石固化体对 HLW 的固溶量大,固化体体积小(玻璃固化体的 HLW 掺入量最大为 30%,而氧化物矿物类人造岩石固化体对 HLW 的固溶量平均为 45%左右,含氧盐类矿物类人造岩石固化体对 HLW 的固溶量平均高达 60%以上)。

IV、人造岩石固化体对地质处置的防护要求较低,处置成本低。

② 人造岩石的缺点:

I、人造岩石固化处理放射性废物还存在一定的选择性和局限性,不同状

态、不同化学组成、不同核素的放射性废物的人造岩石固化, 需要选用不同的固化介质材料和固化处理技术。

II、人造岩石固化方法研究不如玻璃固化研究成熟, 还不能适用于工业化。因此对人造岩石固化在实际中应用, 还需进行更深入的研究。

(2) 人造岩石固化基材的确定

人造岩石固化 HLW 目的是为了寻找一种具有高稳定性、利于实现最终的地下永久性处置的固化体处理方法。因此, 高性能的人造岩石基材尤为重要, 人造岩石基材的选取应该遵循如下三个原则: 长期稳定性原则、反应可能性原则、技术可行性原则。

① 长期稳定性原则

固化基材的长期稳定性应从化学元素及其化合物的物理化学性质、抵抗自然界的风化、侵蚀、耐较高温(800~1000℃以下)和抗辐射性出发, 去分析与选择固化基材的元素组成及基材矿物的晶体结构型式。人造岩石固化是根据自然界中某些含有放射性核素的稳定矿物而研发的。这些含有核素的自然界的矿物已经存在了几万到几亿年, 而且矿物的稳定性相当良好, 因此, 与其他固化基材相比较, 人造岩石固化的一个突出优点就是具有长期的高稳定性。

自然界具有上述长期稳定性的矿物包括少数单质(自然铜族、铂族、铋族、金刚石族等), 氧化物类、硅酸盐类、铍硼酸盐类、磷酸盐类和钨(钼)酸盐类等。在放射性核素中铀系核素具有 α 衰变, 由 α 衰变所产生的氦核的强氧化性将导致固化基材中的变价元素的低价态被氧化为高价态, 从而将可能导致晶体结构被破坏, 因此, 在固化具有 α 衰变的核素时应尽量避免变价金属元素出现在人造岩石固化基材中。

② 反应可能性原则

要实现人造岩石固化放射性核素, 将放射性核素以取代置换或填穴的方式进入到固化基材矿物的晶格之中, 就要考虑人造岩石基材和核素之间的元素亲和性、几何尺寸与结构的相容性、键性、电价、晶格能等因素。元素之间的相互取代在有同价取代和异价取代两种, 比如铯元素虽然是化学性质十分活跃的碱土金属元素, 但由于碱土金属元素中有许多可生成稳定的化合物, 所以, 较为方便的同族元素(或离子)之间的相互取代则成为主要的考虑方式。

③ 技术可行性原则

人造岩石固化处理放射性废物研究的最终目的是为了使其核废物固化工业化, 因此生产工艺和原料就有一些要求。比如说人造岩石固化基材的组份材料中应避免有毒组份, 像铍的氧化物和某些铍盐尽量不要试用; 人造岩石固化基材中化学元素的数量和结构应该相对简单, 便于实现电荷的补偿平衡和控制不期望的新化合物的产生; 尽量采用常压(最好是 1 个大气压)、较低温度(1000~1400℃之间)的人造岩石固化工艺; 同时避免人造岩石固化工艺导致的二次污染和其他安全事故。

(3) 主要固化基材

从开始利用自然界稳定矿相来固化处理核废物的方法以来, 研究人员对相关矿相进行了深入的研究和评价, 提出了一系列的固化基材, 包括 Synroc-C, -D, -E, -F 等, 用于军工生产堆高放废液、商用动力堆高放废液的处理。主要的人造岩石固化基材矿相具体见表 1-1^[19,30]。基于人造岩石固化基材的选择原则, 结合本课题的研究目的, 后文将针对榍石(CaTiSiO_5)的晶体结构和固化机理进行较为详细的分析和讨论, 为固化基材的确定提供理论依据。

表 1-1 晶格固化基材的主要矿相^[19,30]
Tab. 1-1 The important mineral of synroc^[19,30]

主要矿相	分子式	固化核素
钙钛锆石	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	Ln, An, Fe, Ni,
烧绿石	CaUTi_2O_7	Ln, An
碱硬锰矿	$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	Cs, Sr, Ba, Rb,
榍石	CaTiSiO_5	Ln, An
钙钛矿	CaTiO_3	Sr, RE, Fe, Na, An
斜锆石	ZrO_2	Ln, An
锆英石	ZrSiO_4	An
钛铀矿	UTi_2O_6	Ln, An
金红石	TiO_2	Zr

注: An 表示锕系元素, Ln 表示镧系元素, RE 表示稀土元素

(4) 与硼酸盐玻璃比较

自人造岩石问世以来, 针对不同固化对象, 研究人员已开发了由不同矿相组合的多种人造岩石固化体, 如 Synroc-A、B、C、D、E 和 F, 以及针对分离锕系元素、Sr/Cs、Tc 和武器级钚等特定废物的人造岩石固化体。现在提

出的人造岩石主要有三种：

- ① 人造岩石-B (Basic)，未掺入放射性废液的人造岩石固化基料；
- ② 人造岩石-C(Commercial)，掺入商业（核动力堆）高放废液的人造岩石；
- ③ 人造岩石-D (Defence)，掺入军用堆高放废液的人造岩石。

其中研究最多、最深入的是固化模拟动力堆高放废液的 Synroc-C。Synroc-C 几乎可将高放废液中所有放射性元素固溶在其晶体结构中，形成性能优异的固化体。Synroc-C 的主要组成矿相为碱硬锰矿 (Hollandite, $BaAl_2Ti_6O_{16}$)、钙钛锆石(Zirconolite, $CaZrTi_2O_7$)、钙钛矿(Perovskite, $CaTiO_3$) 和金红石(Rutile, TiO_2)，并含有少量的合金相^[31]。

表 1-2 废物元素在 Synroc-C 矿相中的分布^[31]

Tab.1-2 Distributing of radioactive waste element in Synroc-C mineral^[31]

组成矿相	可包容的元素
钙钛锆石(Z)	An, RE, Zr, Al, Fe, Ni, Cr, Sr
碱硬锰矿(H)	Cs, Ba, Rb, Al, Fe, Cr, Cn, Zr, Ni, Co
钙钛矿(P)	Sr, RE, An, Al, Fe, Na, Zr, Co
金红石(R)	Zr, Al, Fe, RE, An
合金相	Co, Ru, Rb, Pd, Ag, Cd, Fe, Ni, Cr, Tc, Te, P

(An 为锕系元素，RE 为稀土元素)

为了更好的了解人造岩石固化体的优异性能，杨建文等^[32]对人造岩石固化体与目前国内外研究最多、性能最为优异的硼硅酸盐玻璃固化体进行了详细的比较。

① 热力学稳定性

在人造岩石固化体中，废物核素以固化体的形式包容固定于主要组成矿相的晶格结构中，形成一种热力学稳定的结构。而在硼硅酸盐玻璃固化体中，废物核素被包容于硼、硅、钠等形成的三维网络结构的空隙中。玻璃是一种热力学上亚稳态结构，在一定的条件下 ($>400^{\circ}C$) 会发生反玻璃化作用，析出晶体，降低玻璃固化体性能。

② 物理特性

表 1-3^[33]列出了人造岩石固化体和一种典型的包容高放废液硼硅酸盐玻璃固化体的主要物理性能。

表 1-3 人造岩石与硼硅酸盐玻璃固化体主要物理性能的比较^[33]Tab.1-3 The comparison of main physical capabilities between synroc and borosilicate glasses solidification form^[33]

物理性能	硼硅酸盐玻璃固化体	人造岩石
体积密度 (g/cm ³)	≈2.8	≈4.5
抗压强度 (MPa)	260	810
熔点 (°C)	≈1100	≈1370
热膨胀系数	≈9×10 ⁻⁶	≈9×10 ⁻⁶
导热系数 (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	10±0.2	3.0±0.2
抗热冲击性能	较差	较好

从表 1-3 可以看出, 人造岩石固化体的体积密度约为硼硅酸盐玻璃固化体的二倍, 抗压强度和导热系数约为三倍。因此, 在固容量相同的情况下, 人造岩石固化体的体积要小一半左右, 并且人造岩石固化所需要的地表冷却贮存时间短, 在地质处置库中可采用较紧密的堆积方式, 从而节省处置空间。人造岩石固化体更适宜用于固化高放废物进行地质处置。

③ 浸出性能

研究表明, 在 95°C 水中浸泡, 人造岩石固化体主要的基体元素(Ti⁴⁺, Zr⁴⁺) 和锆-镧系元素 (U⁴⁺, Nd³⁺) 的浸出率约低 10⁴ 倍, 而固化体中的易浸出元素 (Cs⁺, Sr⁺, Ba 和 Ca²⁺) 的浸出率比硼硅酸盐玻璃固化体低 2-3 个数量级; 随着温度的升高, 这种浸出率差异更大。这说明人造岩石固化体的抗浸出性能明显优于硼硅酸盐玻璃固化体。在高温 (300-800°C) 下浸泡, 玻璃固化体则能在很短的时间内碎裂, 而人造岩石固化体仍能保持其完整性和抗浸出性能。人造岩石固溶体具有更优越的热稳定性和抗热液浸出的性能。

④ 辐照性能

对于人造岩石固化体和硼硅酸盐玻璃固化体来说, α 衰变自辐照损伤对其性能的影响主要表现为抗浸出性能下降。

另外, 自然界存在着包容有放射性核素 (U、Th 等) 的人造岩石固化体的类似矿物, 这些矿物已稳定存在了数亿年, 长期经历着恶劣地质环境以及放射性核素 α 衰变自辐照的作用, 但仍能稳定存在, 很好地包容放射性核素, 说明人造岩石固化体具有较好的长期辐照稳定性。而玻璃固化体在自然界中并未发现包容放射性核素的天然类相似物。

由于人造岩石固化体具有以上的这些优点, 因而它比硼硅酸盐玻璃固化

体更适合于高放射性、高释热、长寿命的特定高放废物的固化处理。

1.3 HLW 人造岩石固化的研究现状

目前有研究的人造岩石的主要矿相及其固化包容的放射性核素的种类如下：碱硬锰矿 (Hollandite, $BaAl_2Ti_6O_{16}$)，主要用于固化包容 Sr、Cs；钙钛锆石 (Zirconolite, $CaZrTi_2O_7$)，主要研究用于固化包容镧系元素、锆系元素；钙钛矿 (Perovskite, $CaTiO_3$)，主要研究用于固化包容 Sr、Cs、镧系元素、锆系元素；榍石 (Sphene, $CaSiTiO_5$)，主要研究用于固化包容镧系元素、锆系元素；烧绿石 (Pyrochlore, $Ln_2Ti_2O_7$)，主要研究用于固化包容镧系元素、锆系元素；黑钛铁钠矿 Freudenbergitte, $Na_2(Al,Fe,Ti)_2Ti_6O_{16}$)，主要研究用于固化包容高钠高放废液；钛钽矿 (Brannerite, UTi_2O_6)，主要研究用于固化包容镧系元素、锆系元素。另外，人们对钙锆钛矿 (Calzirtite)、尖钛铁矿 (Crichtonite, $Sr(Ti,Fe)_{21}O_{16}$)、锶钛酸盐 (Sr titanate)、铌钛钽矿 (Betafite) 等人造岩石矿物固化体也进行了一些相关研究。其中国内外对钙钛锆石的报道较多。

1.3.1 钙钛锆石基人造岩石固化的研究现状

钙钛锆石主要由 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 等三种基本成分组成，通常表示为 $CaZrTi_2O_7$ ，它属于缺阴离子的氟石型超结构，它具有优良的化学稳定性、辐照稳定性、机械稳定性和热稳定性，能够很好的满足高放废物对其固化基材的要求。其含量如表 1-4 所示。钙钛锆石中 CaO 和 TiO_2 的量系统的变化，并且与 ZrO_2 的量呈反比例变化^[34]。

表 1-4 钙钛锆石的基本成分
Tab.1-14 Basic ingredient of zirconolite

钙钛锆石的基本成分	CaO	ZrO ₂	TiO ₂
质量百分数 (wt.%)	1.83-16.54	22.82-44.18	13.56-44.91

在自然界中，钙钛锆石的组成多种多样。实验研究也表明，钙钛锆石多型体可以接纳广泛范围的阳离子，包括 RE^{3+} ， An^{3+} ， An^{4+} ， Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， Ni^{2+} ， Cr^{3+} ， Zr^{4+} 等。由于离子半径相近，锆系 (An) 和稀土元素 (RE) 主要进入钙钛锆石的 Ca 位和 Zr 位^[35]。在国内外合成和制备钙钛锆石型人造岩石固化体的研究中，按基料的制备特点，可将其分为液相法和固相法。

(1) 液相法

液相法制备钙钛锆石型人造岩石固化体, 可通过以下三个阶段进行^[36]:

① 基料制备

液相法基料要制成活性大、颗粒细和分配均匀的坯料, 一般制备工艺有氢氧化物法、溶胶-凝胶法等, 主要的还是利用基料的液态混合以促进高温固相反应。

② 还原煅烧

因为高价锆系元素是易溶的, 低价锆系元素是难溶的, 所以选择在还原条件下制备人造岩石, 使锆系元素以低价态出现在钙钛锆石型人造岩石固化体中: 比如 $U(+4), Np(+3,+4), Pu(+3,+4), Am(+3,+4), Cm(+3)$, 制备工艺是在 $3.5\%H_2/N_2$ 气氛中, $750^\circ C$ 温度下回转煅烧炉中进行煅烧。

③ 热压烧结

为了减少易挥发元素 (如 Cs, Ru, Tc) 的逸出, 在煅烧粉末中加入 2% 钛粉, 在 N_2 或 Ar 气氛中于 $1100-1300^\circ C$ 、 $15-25MPa$ 条件下进行热压。

(2) 固相反应法

固相法制备钙钛锆石人造岩石固化体, 一般采用 Ca、Ti、Zr 的氧化物作为原料, 工艺相对简单, 具有很好的发展前景, 目前, 国内外对其进行了广泛的研究。

澳大利亚 R. W. Cheary 等利用化学纯试剂 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 作为原料, 首先在 $900^\circ C$ 还原气氛下煅烧 6 小时, 然后在 $1380-1400^\circ C$ 空气气氛中煅烧 12 小时得到钙钛锆石固化体^[37]。

滕元成等以氧化钛、氧化锆和氟化钙作为原料, 通过混料细磨后, 在高温炉中煅烧制备得到钙钛锆石型人造岩石固化体^[38]。结果表明, 以氧化钛、氧化锆和氟化钙为原料通过高温固相反应法合成钙钛锆石, 其最佳的工艺条件是: 配方为 $TiO_2/ZrO_2/CaF_2=0.7: 0.3: 0.3$ (摩尔比), 合成温度 $1500^\circ C$ 。

(3) 钙钛锆石固化 HLW

钙钛锆石多型体的 Ca 位和 Zr 位可以接纳广泛范围的阳离子, 对放射性强的锆系核素有很强的包容能力, 钙钛锆石型人造岩石是锆系核素理想的固化介质, 它可将高放废物中分离出来的大部分锆系核素固定在其晶格中, 作为晶体的一部分固定起来, 大大提高了长期安全性, 具有很好的发展前景, 国内外已经有了相关的报道。

① 从高放废液中分离出来的锆系元素。Vance 等人^[39]的以 80wt.% 钙钛

锆石包容 20wt.% 的锕系核素, 合成人造岩石固化体。朱鑫璋等人^[40]以矿相组合: 85wt.% 钙钛锆石+5wt.% 碱硬锰矿+10wt.% 金红石, 对 20wt.% 三价、四价和混合价模拟锕系元素进行人造岩石固化进行了研究。滕元成^[41-44]等以 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 H_2SiO_3 、 Nd_2O_3 和 Al_2O_3 为原料, 通过固相合成反应合成了单相固溶 Nd 的榍石 (CaTiSiO_5) 固溶体, 以 ZrSiO_4 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 Nd_2O_3 和 Al_2O_3 为原料, 制备合成了掺 Nd 钙钛锆石 ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) 和榍石 (CaTiSiO_5) 的组合矿物及其固化体。

② 准备直接处理的乏燃料铀(UO_2)。Y. Zhang 等人^[45]对包容了 UO_2 的钙钛锆石、烧绿石、钛铀矿、富烧绿石人造岩石固化体进行了浸出率的研究, 结果表明, 钙钛锆石和富烧绿石人造岩石固化体的 U 浸出率相对较低, 更适合于对 U 进行人造岩石固化包容。

③ 核裁军过剩的武器级 Pu, 包括中子毒物 Gd 和 Hf。如 Jonathan 等^[46]研究的以 80wt.% 钙钛锆石人造岩石固化体, 包容了 10~20wt.% 的 PuO_2 , 并且可包容 0.6~12wt.% 中子毒物 Gd。

1.3.2 其他矿物人造岩石固化的研究现状

① 乏燃料后处理产生的高放废液。Katherine L. Smith 等人^[33]对固化了高放废液的黑钛铁钠矿 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) 人造岩石固化体的性能进行了研究, 研究表明, 黑钛铁钠矿 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) 人造岩石固化体性能比钙钛锆石、钙钛矿更加优异。张传智等人^[47]对钙钛矿型 ($\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{TiO}_3$) 人造岩石固化高钠高放废液进行了研究, 其较合适的废物包容量为 13wt.%, 对黑钛铁钠矿型 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) 人造岩石固化高钠高放废液进行了研究, 其较合适的废物包容量为 11.5wt.%。

② 从高放废液中分离出来的长寿命核素 99Tc。Hart 等^[45]以钙钛矿或金红石为主的人造岩石固化体, 可包容约 40wt.% 的 Tc。

③ 从高放废液中分离出来的铯和锶。如 E.R. Vance 等^[48]以 70wt.% 碱硬锰矿+20wt.% 钙钛矿+10wt.% 金红石的组合矿物, 可包容 5wt.% 的 Cs 和 2.5wt.% Sr。Cs 主要被固溶在碱硬锰矿中, Sr 主要被固溶在钙钛矿中。O.P. Shrivastava 等人^[49]利用 CaO 、 TiO_2 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 制备得到 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$), 实现了人造岩石对 Sr 固化包容。

④ 榍石基人造岩石固化处理三价锕系核素钆。滕元成教授^[41-44]等人以 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 H_2SiO_3 、 Nd_2O_3 和 Al_2O_3 为原料, 对榍石固溶三价锕系

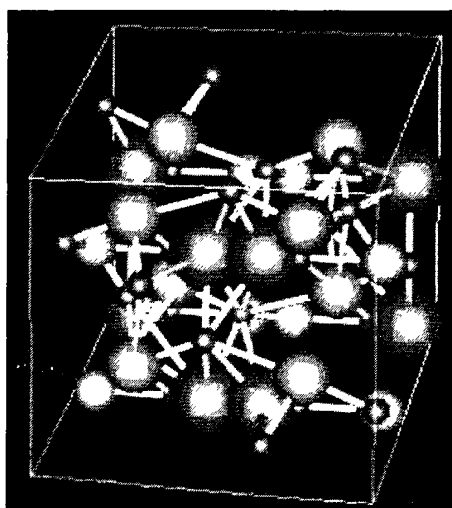
核素的固溶机理进行了研究, 通过固相合成反应合了单相固溶 Nd 的榍石 (CaTiSiO_5) 固溶体, 其固容量在 12.3 wt.% 至 13.56 wt.%. 以 ZrSiO_4 , CaCO_3 , TiO_2 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 为原料, 合成榍石和钙钛锆石的组合矿物对 Nd 进行固溶, 组合矿物的较佳温度为 1230°C 。

1.4 榍石基人造岩石固化处理 HLW 的研究现状

1.4.1 榍石的组成及基本结构

榍石(sphene, titanite), 主要由 CaO 、 TiO_2 、 SiO_2 等三种基本氧化物成分组成, 通常表示为 CaTiSiO_5 , 是一种钛硅酸盐陶瓷, 属于岛状硅酸盐体系^[50]。天然榍石多以单晶体出现, 晶形呈扁平的楔形, 横断面为菱形, 底面特别发育时, 呈板状。榍石有蜜黄色、褐色、绿色、黑色、玫瑰色等。金刚光泽, 柱面解理清楚, 摩斯硬度 5。榍石广泛分布于火成岩, 常为副矿物。

榍石属于单斜晶系, $P2_1/a$, 结构中 $[\text{CaO}_7]$ 多面体以共棱的形式正反相间排列成链沿 $[101]$ 方向延伸。 $[\text{TiO}_8]$ 八面体平行 a 方向以共顶的形式连接成链, 链间以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接, 形成 TiOSiO_4 架构, Ca 呈 7 配位填充在框架中^[51]。榍石的晶体结构如图 1-1 所示。根据类质同像原理, 天然榍石晶体中的 Ca 可被 Na 、 TR 、 Mn 、 Sr 、 Ba 代替, Ti 可被 Al 、 Fe^{3+} 、 Nb 、 Ta 、 Th 、 Sn 、 Cr 代替, O 可被 (OH) 、 F 、 Cl 代替。榍石的组成和基本结构决定了其对多种核素具有较强的包容能力^[52], 其 Ca 位和 Ti 位均可以被一定量锕系元素所取代, 形成化学稳定性良好的固溶体。



(紫色球体— O, 绿色球体— Ca, 淡蓝色球体— Ti, 红色球体— Si)

图 1-1 榍石的晶体结构

Fig. 1-1 Crystal structure of sphene

1.4.2 榧石基人造岩石固化处理 HLW 的研究现状

1.4.2.1 榧石型人造岩石固化基材的制备

榧石 (sphene, CaTiSiO_5) 基人造岩石的制备有固相法和液相法两种。其中, 液相法制备榧石主要有共沉淀法, 溶胶-凝胶法和液相燃烧法三种。

(1) 固相法

滕元成等人^[53]采用 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 或硅酸 (H_2SiO_3) 为原料, 采用高温固相反应可以合成高纯度的 CaTiSiO_5 , 实验表明合成 CaTiSiO_5 的最低温度、最佳温度与硅原料的选择有关, 用 H_2SiO_3 提供硅原的配方最低及最佳的合成温度分别是 1090°C 和 1270°C , 用 SiO_2 提供硅原的配方最低及最佳的合成温度分别是 1200°C 和 1320°C , 最佳保温时间均为 30min。

实验还对以 CaCO_3 、 TiO_2 和 SiO_2 为原料合成榧石的反应机理进行了研究, 研究表明在 1050°C 以前主要是 CaCO_3 的分解, 分解产生的 CaO 和锐钛矿反应生成 CaTiO_3 ; 在 1050°C 到 1170°C 主要是锐钛矿向金红石的晶形转变以及金红石和 CaO 反应生成 CaTiO_3 , 从 1170°C 升至 1200°C 时, CaTiO_3 开始和石英反应生成榧石, 金红石的晶形转变完成; 温度从 1200°C 升至 1290°C 时, 石英向方石英的晶形转变, CaTiO_3 和方石英反应生成榧石; 最后, 温度从 1290°C 升至 1320°C 时, 石英的晶形转变完成, 主要是方石英和钙钛矿反应生成榧石;

(2) 液相法

液相法制备榧石是通过一定的化学反应得到无定形的粉体, 再将粉体进行煅烧得到榧石, 但榧石矿物中常常含有钙钛矿、氧化钛和方英石一些杂质矿相。M.Muthuraman 等人^[54]对目前液相法制备榧石主要的三种方法的制备工艺过程进行详细的分析和比较如下:

① 榧石的合成温度

表 1-5 显示了通过共沉淀法、溶胶-凝胶合成、溶液燃烧法制备得到的粉体 sphene-I、sphene-II、Sphene-III 的温度相变情况。

从表 1-5 中可以看出, 在 sphene-I 中在较低的温度 1000°C 就可以合成得到单相的榧石, 而在 sphene-II 和 sphene-III 中要在 1200°C 下煅烧才能得到目标矿相榧石。

表 1-5 sphene-I、sphene-II、sphene-III 的温度相变情况^[48]

Tab. 1-5 Thermal phase evolution in sphene-I, sphene-II and sphene-III powders

Sphene	煅烧温度 (°C)	物相组成
I	干燥 (100)	无定型
	700	α -TiO ₂ +SiO ₂ ^a
	850	CaTiSiO ₅ + α -TiO ₂ +SiO ₂ ^a
	1000	CaTiSiO ₅
II	干燥 (100)	
	700	α -TiO ₂ +CaTiO ₃
	900	CaTiSiO ₅ + α -TiO ₂ +CaTiO ₃
	1200	CaTiSiO ₅ +微量的 CaTiO ₃ 和方石英 SiO ₂
III	制备得到	无定型粉体+CaO+ γ -TiO ₂
	600	CaTiO ₃ +CaO+ γ -TiO ₂
	800	CaTiSiO ₅ +CaTiO ₃ + γ -TiO ₂
	875	CaTiSiO ₅ +CaTiO ₃ +方石英 SiO ₂
	1200	CaTiSiO ₅

② 榍石的烧结温度

sphene-I 在 1200°C 烧结 2 个小时后得到的陶瓷烧结体密度达到理论密度的 88%。当烧结温度升高到 1300°C，得到陶瓷烧结体密度为理论密度的 96%。

sphene-II 在 1200°C 温度下烧结 2 个小时，密度达到理论密度的 85%，当烧结温度升高到 1300°C，密度达到理论密度的 93%。在 1200°C 温度下烧结得到的陶瓷烧结体致密程度较差，有许多孔隙。在 1300°C 烧结两个小时的陶瓷烧结体样品更致密，晶粒尺寸均匀。

sphene-III 在 1250°C 烧结得到的陶瓷烧结体致密度低，只达到理论密度的 83%，孔隙较大，颗粒尺寸均匀。当烧结温度升高到 1325°C，体积密度为理论密度的 92%，烧结体表面有许多大的气孔。

三种方法制备得到致密的榍石基陶瓷烧结体的温度均为 1300°C 左右，这三种方法，工艺复杂，难以或不能实现工业化生产。

总的来说固相法合成榍石工艺具有原料价格便宜，设备及工艺过程简单，综合处理成本低等特点，对于将来研究榍石固化钢系核素作用规律及实现固化 HLW 中的钢系元素的工程化应用奠定一个良好的基础。

1.4.2.2 榍石基人造岩石固化处理 HLW 的研究现状

研究表明榍石是地球上稳定的矿相之一。榍石在花岗岩地下水中具有良

好的机械稳定性和化学稳定性,它能够与很多放射性裂变产物及锕系核素形成稳定的固溶体,在天然榧石中发现了 U、Nd、Co、Sr、Cs 等核素^[55-58]。天然榧石的稳定好,不同年代、成因的榧石可作为划分和判别花岗岩成因类型的重要标志,同时,花岗岩中榧石矿物的稀土元素含量较高^[59]。榧石是钛硅酸盐玻璃陶瓷固化的主要晶相,也是固化核电站放射性废物的候选矿物之一^[60]。在加拿大,只有富含榧石晶相的玻璃陶瓷固化体获得了实际的应用,其固化体中的榧石晶相能够吸纳掺入 HLW 中 50 wt.% 的铀^[52,57]。国内,滕元成教授^[41-44]等人以 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 H_2SiO_3 、 Nd_2O_3 和 Al_2O_3 为原料,对榧石固溶三价锕系核素的固溶机理进行了研究,通过固相合成反应合了单相固溶 Nd 的榧石 (CaTiSiO_5) 固溶体,其固容量在 12.3 wt.% 至 13.56 wt.%。以 ZrSiO_4 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 为原料,合成榧石和钙钛锆石的组合矿物对 Nd 进行固溶,组合矿物的较佳温度为 1230℃。

1.4.3 榧石基人造岩石固的应用前景

由于锕系核素在价态、离子半径、化学性质等方面的差异较大,为了更好的实现锕系核素的人造岩石固化,需要用多种稳定矿物的组合。核废物处理的相关专家提出了以钙钛锆石为主,结合其他稳定矿物相(榧石、碱硬锰矿、金红石等)的人造岩石来固化处理高放射性废物,可大大提高放射性废物处置的长期安全性^[61-62]。矿物或组合矿物的稳定性越高,矿物的晶格就能更长时间的固定锕系核素。比如,钙钛锆石 ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)、锆石 (ZrSiO_4) 等矿物,能很好地满足其稳定性及晶格固化锕系核素的要求^[36,63,64]。

钙钛锆石是地球上最稳定的矿相之一,也是目前国内外研究较多的一种人造岩石固化基材。它是锕系核素的主要寄生相,具有优良的机械稳定性、化学稳定性、热稳定性、抗辐照性能,能够很好的满足 HLW 对固化介质材料的要求^[65-69]。过去的研究工作主要集中在钙钛锆石及钙钛锆石型人造岩石固化体的研究,对榧石固化处理 HLW 的研究较少。

榧石 (CaTiSiO_5) 也具有优良的机械稳定性、化学稳定性、热稳定性、抗辐照性能,能够很好的满足 HLW 对固化基材的要求^[70-72]。榧石基人造岩石以及钙钛锆石和榧石组合矿物固化处理 HLW 中的锕系元素具有很好的前景。

1.5 课题来源及选题意义

1.5.1 课题来源

本课题来源于国家自然科学基金(项目编号: 10775113)“模拟铀系核素在榍石和钙钛锆石组合矿物中固溶机制的研究”的子课题。

1.5.2 选题意义

项目以人工合成榍石固化处理模拟四价铀系核素(铀和钍)为研究对象,采用固相反应法,合成掺铀和掺钍的榍石固溶体,掺钍榍石固化体。借助 XRD、SEM、EDS、BES 等分析手段,研究榍石固溶模拟四价铀系核素的固溶机制、固溶量以及掺钍榍石固化体的抗浸出性能,阐明了榍石基人造岩石固溶四价铀系核素的固溶规律,评价掺钍榍石固化体的抗浸出性能,为人造岩石固化处理 HLW 提供技术和理论支持,促进榍石基人造岩石固化处理 HLW 的发展。

1.6 课题的特色与创新

(1) 课题的特色

本课题选择榍石基人造岩石作为四价铀系各核素的固化介质材料,研究模拟四价铀系核素(U、Ce)在榍石基人造岩石中的固溶机制,评价掺钍榍石基固化体的浸出性能。课题的研究在实验方案和原材料的选择方面,紧扣应用背景、工程化应用及安全有效的 HLW 固化处理这三个要素,优化和制备高性能的掺杂四价铀系 HLW 的榍石基人造岩石固化体,为推进铀系 HLW 人造岩石固化的应用基础研究及其安全处置奠定基础。

(2) 课题的创新点

- ① 首次开展模拟四价铀系在榍石中固溶机制的研究;
- ② 采用固化反应法合成掺钍榍石基人造岩石固化体,并对其浸出性能进行评价。

2 实验

2.1 原料及实验设备

2.1.1 实验原料

- (1) 碳酸钙：分析纯，重庆申渝化学试剂厂；
- (2) 二氧化钛：分析纯，重庆申渝化学试剂厂；
- (3) 无水乙醇：>99.7%，成都市联合化工试剂研究所；
- (4) 氧化铝：分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心；
- (5) 二氧化硅：分析纯，湖南湘中地质实验研究所；
- (6) 草酸铈：分析纯，上海晶纯试剂有限公司；
- (7) 硝酸铈酰：分析纯，中国医药公司北京化学试剂采购供应站；
- (8) 钛粉：分析纯，上海晶纯试剂有限公司；
- (9) 氮气：绵阳昌俊气体有限公司

2.1.2 实验设备

- (1) 电子天平(1/10000)，梅特勒-托利多仪器有限公司；
- (2) PHG-9075 型电热恒温鼓风干燥箱，上海市新科学仪器有限公司；
- (3) SJG-16 型管式气氛炉，洛阳神佳窑业有限公司；
- (4) FS-1200 型超声波仪，上海生析超声仪器有限公司；
- (5) 行星球磨机，南京大学仪器厂；
- (6) FW-4A 型压片机，天津光学仪器厂；
- (7) LDT100/320-300 型冷等静压机，航空工业川西机动器厂；
- (8) 干压模具，自制钢模；
- (9) 阿基米德法密度测量仪，自制。

2.2 实验原理

2.2.1 铜系元素在榴石中的固溶机制

铜系元素是通过类质同象取代进入榴石的晶格位置中，决定其能否取代和取代何种离子的首要条件是离子半径。研究表明，相互取代的两种离子，若半径为 r_1 和 r_2 ，当 $|(r_1 - r_2) / r_1| < 15\%$ 时，容易形成类质同象取代；当为 $15 \sim 30\%$ 时可以有限取代；当 $> 30\%$ 时，则较难发生类质同象取代。表 2-1 给出了榴石中相关元素的离子半径。另一条件就是多面体体积和价态，半径大的离

子易进入多面体体积小的晶格位，且离子易取代与其价态一致的离子^[40]。依据这些条件可基本确定钢系元素所能取代的离子。

表 2-1 榧石中相关元素的离子半径 (Å)^[40]
Tab.2-1 Ion radius of elements in sphene^[40]

晶格离子	钢系及稀土元素离子		电荷补偿离子	
	三价	四价	二价	三价
Ca ²⁺ 1.00	Np ³⁺ 1.01	U ⁴⁺ 0.89	Fe ²⁺ 0.61	Fe ³⁺ 0.55
Ti ⁴⁺ 0.61	Pu ³⁺ 1.00	Np ⁴⁺ 0.87	Ni ²⁺ 0.69	Cr ³⁺ 0.62
Si ⁴⁺ 0.42	Am ³⁺ 0.98	Pu ⁴⁺ 0.86	Mg ²⁺ 0.72	Ti ³⁺ 0.67
	Cm ³⁺ 0.97	Am ⁴⁺ 0.85		Al ³⁺ 0.54
	Ce ³⁺ 1.01	Cm ⁴⁺ 0.85		
	Nd ³⁺ 0.98	Ce ⁴⁺ 0.87		

2.2.2 钢系元素在榧石中的固溶情况

滕元成等人^[41-44]以 CaCO₃、H₂SiO₃、TiO₂、Nd₂O₃ 和 Al₂O₃ 为原料，分别在引入 Al₂O₃ 作为电价补偿剂和不引入电价补偿剂两种情况下，通过高温固相反应合成掺钕榧石固溶体。实验结果表明：引入电价补偿时，模拟三价钢系元素 Nd 能够较好地固溶 Ca_(1-y)Nd_yTi_(1-y)Al_ySiO₅ 固溶体中，其固溶量在 12.3%至 13.56%之间。不引入电价补偿时，模拟三价钢系元素 Nd 较难固溶 Ca 缺位固溶体 Ca_(1-3/2 y)Nd_yTiSiO₅ 中，其固溶量在 3.50%左右，不能进入榧石晶格的 Nd 会生成 Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂。合成掺 Nd 榧石固溶体的较佳温度为 1270℃。

2.3 实验方案及样品的制备

2.3.1 实验方案

本文分别对榧石基人造岩石固溶铈和铀固溶机制、掺铀榧石固溶体的化学稳定性进行了研究，主要是通过 U⁴⁺模拟四价钢系核素。前期榧石基人造岩石固化处理 Ce⁴⁺主要是因为其和 U⁴⁺在离子半径、化学性能各方面都比较接近，而硝酸铀酰原料较贵且具有一定的毒性，所以通过榧石基人造岩石固溶 Ce⁴⁺来了解其固溶 U⁴⁺的固溶机制、工艺等。

2.3.1.1 榧石固溶模拟钢系核素铈的研究

由表 2-1 可知，Ce⁴⁺的离子半径与 Np⁴⁺、Pu⁴⁺、U⁴⁺、Am⁴⁺和 Cm⁴⁺相近，根据国内外先关研究工作的经验和惯例，本文用 Ce⁴⁺代 An⁴⁺进行人造岩石模拟固化钢系废物研究。CaTiSiO₅ 中 Ca²⁺和 Ti⁴⁺能接纳广泛的阳离子，Ca²⁺

和 Ce^{4+} 的离子半径差比小于 15%，而 Ti^{4+} 和 Ce^{4+} 的离子半径差比接近 30%。根据类质同象原理， Ce^{4+} 主要进入 Ca^{2+} 位，为满足电价平衡，考虑引入 Al^{3+} 到 Ti^{4+} 位使得整体电价平衡。因此，在配方设计时，考虑两种实验方案：

(1) 考虑电价补偿

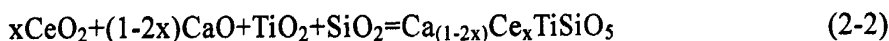
榍石固溶体固溶 Ce 时，一个 Ce^{4+} 占据一个 Ca^{2+} 位，为满足电价平衡，同时引入两个 Al^{3+} 置换 Ti^{4+} 位，使榍石固溶体整体电价平衡，即合成 1mol 的 $CaTiSiO_5$ 固溶体时，有 x mol Ce 和 2x mol Al 分别置换 $CaTiSiO_5$ 的 Ca 和 Ti，形成固溶体 $Ca_{(1-x)}Ce_xTi_{(1-2x)}Al_{2x}SiO_5$ 。所设计的综合反应可以用下式表示：



在配方设计时 Ce^{4+} 在榍石中的固溶度从高往低取值，y 分别为 0.24、0.2、0.16、0.15、0.14。

(2) 不考虑电价补偿

榍石固溶体固溶 Ce 时， Ce^{4+} 取代 Ca^{2+} ，即 1 个 Ce^{4+} 占据 2 个 Ca^{2+} 位，即形成固溶体 $Ca_{(1-2x)}Ce_xTiSiO_5$ 。所设计的综合反应可以用下式表示：



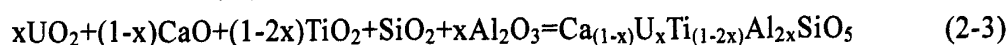
在配方设计时 Ce^{4+} 在榍石中的固溶度从高往低取值，y 分别为 0.2、0.16、0.14、0.13、0.12。

2.3.1.2 榍石固溶模拟铀系核素铀的研究

由表 2-1 可知， U^{4+} 的离子半径与 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 、 Am^{4+} 和 Cm^{4+} 相近。由于铀系的毒性大、放射性强，给研究工作带来了诸多不便，参照国内外相关研究工作的经验，本文用 U^{4+} 来模拟 An^{4+} （四价铀系核素）进行研究。在配方设计时，考虑电价补偿和考虑电价补偿两种实验方案：

(1) 考虑电价补偿

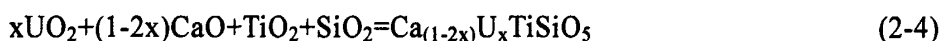
榍石固溶体固溶 U 时，一个 U^{4+} 占据一个 Ca^{2+} 位，为满足电价平衡，同时引入两个 Al^{3+} 置换 Ti^{4+} 位，使榍石固溶体整体电价平衡，即合成 1mol 的 $CaTiSiO_5$ 固溶体时，有 x mol U 和 2x mol Al 分别置换 $CaTiSiO_5$ 的 Ca 和 Ti，形成固溶体 $Ca_{(1-x)}U_xTi_{(1-2x)}Al_{2x}SiO_5$ 。所设计的综合反应可以用下式表示：



在配方设计时 U^{4+} 在榍石中的固溶度从高往低取值，y 分别为 0.12、0.1、0.08、0.07、0.065、0.06。

(2) 不考虑电价补偿

榍石固溶体固溶 U 时, U^{4+} 取代 Ca^{2+} , 即 1 个 U^{4+} 占据 2 个 Ca^{2+} 位, 即形成固溶体 $Ca_{(1-2x)}U_xTiSiO_5$ 。所设计的综合反应可以用下式表示:



在配方设计时 U^{4+} 在榍石中的固溶度从高往低取值, y 分别为 0.08、0.07、0.06、0.055、0.05、0.045。

2.3.2 实验配方及工艺流程

2.3.2.1 合成掺铈榍石固溶体的配方设计

(1) 考虑电价补偿

根据公式(2-1)和设计的 Ce^{4+} 在榍石固溶体中的固溶量, 得到 A 配方, 具体配方见表 2-2。

表 2-2 A 组实验配方

Tab. 2-2 The experiment formulas of A

配方	化学组成表达式	X 取值	原料含量/质量百分数/%				
			CaO	CeO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A1	$Ca_{0.76}Ce_{0.24}Ti_{0.52}Al_{0.48}SiO_5$	0.24	20.29	19.67	19.78	11.65	28.61
A2	$Ca_{0.8}Ce_{0.2}Ti_{0.6}Al_{0.4}SiO_5$	0.2	21.60	16.57	23.08	9.82	28.93
A3	$Ca_{0.84}Ce_{0.16}Ti_{0.68}Al_{0.32}SiO_5$	0.16	22.94	13.41	26.45	7.94	29.26
A4	$Ca_{0.85}Ce_{0.15}Ti_{0.7}Al_{0.3}SiO_5$	0.15	23.28	12.61	27.31	7.23	29.34
A5	$Ca_{0.86}Ce_{0.14}Ti_{0.72}Al_{0.28}SiO_5$	0.14	23.62	11.80	28.17	6.99	29.57

(2) 不考虑电价补偿

根据公式(2-2)和设计的 Ce^{4+} 在榍石固溶体中的固溶量, 得到 B 配方, 具体配方见表 2-3。

表 2-3 B 组实验配方

Tab. 2-3 The experiment formulas of B

配方号	化学组成表达式	X 取值	原料含量/质量百分数/%			
			CaO	CeO ₂	TiO ₂	SiO ₂
B1	$Ca_{0.6}Ce_{0.2}TiSiO_5$	0.2	16.17	16.55	38.40	28.88
B2	$Ca_{0.68}Ce_{0.16}TiSiO_5$	0.16	18.54	13.39	38.85	29.22

B3	$\text{Ca}_{0.72}\text{Ce}_{0.14}\text{TiSiO}_5$	0.14	19.75	11.79	39.08	29.39
B4	$\text{Ca}_{0.74}\text{Ce}_{0.13}\text{TiSiO}_5$	0.13	20.36	10.98	39.19	29.47
B5	$\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.12}\text{TiSiO}_5$	0.12	20.97	10.16	39.31	29.56

2.3.2.2 合成掺铀锆石固溶体的配方设计

(1) 考虑电价补偿

根据公式(2-3)和设计的 U^{4+} 在锆石固溶体中的固溶量, 得到 C 配方, 具体配方见表 2-4。

表 2-4 C 组实验配方
Tab. 2-4 The experiment formulas of C

配方号	化学组成表达式	X 取值	原料含量/质量百分数/%				
			CaO	UO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
C1	$\text{Ca}_{0.93}\text{U}_{0.07}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$	0.07	25.20	9.13	33.20	3.45	29.02
C2	$\text{Ca}_{0.935}\text{U}_{0.065}\text{Ti}_{0.87}\text{Al}_{0.13}\text{SiO}_5$	0.065	25.43	8.51	33.71	3.21	29.12
C3	$\text{Ca}_{0.94}\text{U}_{0.06}\text{Ti}_{0.88}\text{Al}_{0.12}\text{SiO}_5$	0.06	25.66	7.89	34.23	2.98	29.23

(1) 考虑电价补偿

根据公式(2-4)和设计的 U^{4+} 在锆石固溶体中的固溶量, 得到 D 配方, 具体配方见表 2-5。

表 2-5 D 组实验配方
Tab. 2-5 The experiment formulas of D

配方号	化学组成表达式	X 取值	原料含量/质量百分数/%			
			CaO	UO ₂	TiO ₂	SiO ₂
D1	$\text{Ca}_{0.89}\text{U}_{0.055}\text{TiSiO}_5$	0.055	24.38	7.25	39.02	29.33
D2	$\text{Ca}_{0.9}\text{U}_{0.05}\text{TiSiO}_5$	0.05	24.75	6.62	39.17	29.44
D3	$\text{Ca}_{0.91}\text{U}_{0.045}\text{TiSiO}_5$	0.045	25.12	5.98	39.33	29.56

2.3.2.3 工艺流程

本研究采用简单高温固相法工艺合成锆石及锆石固溶体, 对将来采用固

相法对 HLW 进行固化处理具有潜在的应用价值，因此，设计如下工艺路线，见图 2-1。

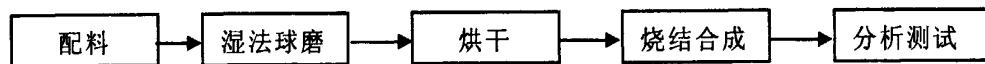


图 2-1 合成工艺路线
Fig2-1 Experiment route

2.3.2.4 掺铀氟石固溶体的化学稳定性研究

HLW 固化体的稳定性主要指化学稳定性、热稳定性、抗辐照稳定性等方面；其中化学稳定性主要是指抗浸出性能，尤其是抗有害元素的浸出；热稳定性是指由于处置库的温度的升高，而固化体能保持稳定性结构不被破坏；抗辐照稳定性是指种 HLW 中的衰变作用不仅改变固化体的结构和性质，还会使某些种类的固化体产生气泡或裂纹，这将会影响固化体的化学稳定性和机械稳定性。因此，需要对掺铀氟石固溶体化学稳定性进行较系统的研究，确保处理 HLW 的安全性。

依据 GB7023-86 的标准方法对所制备固化体进行了浸出性能研究。浸出剂为去离子水，浸泡温度分别为 90℃，浸泡时间分别为 1、3、7、14、21、28、35 和 42 天对氟石固溶体进行浸泡实验。

2.4 分析测试

项目制备氟石固溶体通过日本理学电机公司的 D/maxIII A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对其物相组成进行分析；通过日本日立仪器公司的日立 TM-1000 扫描电镜 (SEM) 对其进行微观形貌的分析；通过日本日立仪器公司的 JXA-733 型扫描电子显微镜 (BSE)、英国牛津仪器公司 INCA Energy 350 型能谱仪 (EDS) 对其晶相组成和元素含量进行分析。掺铀氟石固溶体的浸出率通过杭州大吉光电仪器有限公司的 WGJ-III 型微量铀分析仪进行测试。

3 榴石固溶铈的研究

3.1 样品制备

(1) 考虑电价补偿

根据配方 A 进行称量、配料, 按图 2-1 的工艺路线, 在行星球磨 3 小时后, 放入烘箱烘干, 然后在高温炉里进行烧结, 烧结温度和保温时间按表 3-1 所示的设定值, 得到合成实验样品。

表 3-1 A 配方实验样品
Tab. 3-1 The experiment samples of formulas A

配方	化学组成表达式	样品	合成温度 /°C	保温时 间/min
A1	$\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.24}\text{Ti}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{SiO}_5$	A1-1	1200	30
		A1-2	1230	30
		A1-3	1260	30
		A1-4	1280	30
A2	$\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{SiO}_5$	A2-1	1200	30
		A2-2	1230	30
		A2-3	1260	30
		A2-4	1280	30
A3	$\text{Ca}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ti}_{0.68}\text{Al}_{0.32}\text{SiO}_5$	A3-1	1200	30
		A3-2	1230	30
		A3-3	1260	30
		A3-4	1280	30
A4	$\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{SiO}_5$	A4-1	1200	30
		A4-2	1230	30
		A4-3	1260	30
		A4-4	1280	30
A5	$\text{Ca}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{Ti}_{0.72}\text{Al}_{0.28}\text{SiO}_5$	A5-1	1200	30
		A5-2	1230	30
		A5-3	1260	30
		A5-4	1280	30

(2) 未考虑引入电价补偿

根据配方 B 进行称量、配料, 按图 2-1 的工艺路线, 在行星球磨 3 小时后, 放入烘箱烘干, 然后在高温炉里进行煅烧, 煅烧温度和保温时间按表 3-2 所示的设定值, 得到合成实验样品。

表 3-2 B 配方实验样品
Tab. 3-2 The experiment samples of formulas B

配方	化学组成表达式	样品	合成温度 /°C	保温时间 /min
B1	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{TiSiO}_5$	B1-1	1200	30
		B1-2	1230	30
		B1-3	1260	30
		B1-4	1280	30
B2	$\text{Ca}_{0.68}\text{Ce}_{0.16}\text{TiSiO}_5$	B2-1	1200	30
		B2-2	1230	30
		B2-3	1260	30
		B2-4	1280	30
B3	$\text{Ca}_{0.72}\text{Ce}_{0.14}\text{TiSiO}_5$	B3-1	1200	30
		B3-2	1230	30
		B3-3	1260	30
		B3-4	1280	30
B4	$\text{Ca}_{0.74}\text{Ce}_{0.13}\text{TiSiO}_5$	B4-1	1200	30
		B4-2	1230	30
		B4-3	1260	30
		B4-4	1280	30
B5	$\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.12}\text{TiSiO}_5$	B5-1	1200	30
		B5-2	1230	30
		B5-3	1260	30
		B5-4	1280	30

3.2 样品表征

(1)利用日本理学电机公司 D/maxIII A 型 X 射线衍射仪对榴石固溶体进行物相分析;

(2)日立 S-4700 型扫描电镜分析样品的微观结构;

(3)利用 INCA Energy 350 型能谱仪对样品进行进行微区成分分析。

3.3 结果分析与讨论

3.3.1 引入电价补偿

3.3.1.1 XRD 分析

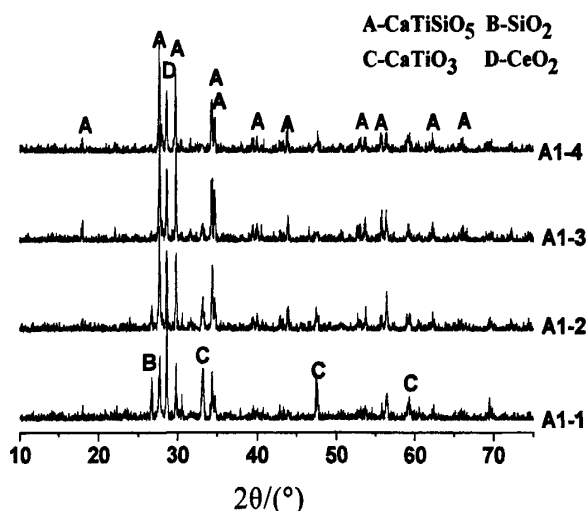


图 3-1 A1-1 至 A1-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-1 The XRD patterns of sample A1-1-A1-4

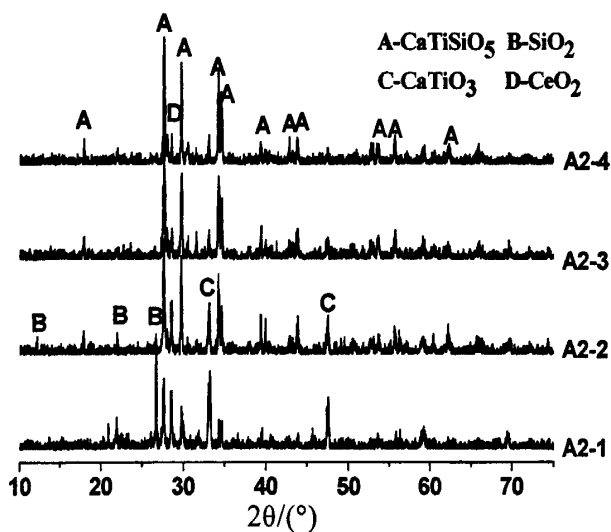


图 3-2 A2-1 至 A2-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-2 The XRD patterns of sample A2-1-A2-4

分析图 3-1 可知, 样品 A1-1 和样品 A1-2 除了 CaTiSiO_5 晶相外, 还有 CeO_2 晶相以及未完全合成的 CaTiO_3 和 SiO_2 中间相存在, 说明 1200°C 和 1230°C 合成榭石固溶体的反应进行得不完全。比较样品 A1-1 和样品 A1-2 各晶相的衍射峰强度可知随着温度的升高, 样品 A1-2 中 CaTiO_3 和 SiO_2 由于合成 CaTiSiO_5 固溶体, 所以两种物相晶相的衍射峰强度降低, CeO_2 晶相被新生成的 CaTiSiO_5 所固溶, 相对衍射峰强度也有所降低。样品 A1-3 和样品 A1-4 的主晶相为 CaTiSiO_5 , CaTiO_3 和 SiO_2 晶相几乎没有, 说明合成 CaTiSiO_5 固

溶体反应比较完全, CeO_2 晶相衍射峰强度也有所降低, 比较样品 A1-3 和样品 A1-4 各物相的衍射峰强度, 两个样品衍射峰强度几乎一致, 考虑到温度较高会产生更多玻璃相, 不利于合成的 CaTiSiO_5 固溶体的稳定性, 所以合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳合成温度为 1260°C 。分析样品 A1-1 至样品 A1-4 中 CeO_2 晶相衍射峰强度可知, 随着温度的升高, CeO_2 被新生成的 CaTiSiO_5 所固化, 直到达到 CaTiSiO_5 固溶体的最大固容量后 CeO_2 晶相的衍射峰强度不再发生改变。样品 A1 在 CaTiSiO_5 固溶体完全反应后仍然存在着 CeO_2 晶相的衍射峰, 说明 CeO_2 掺入量大于了 CaTiSiO_5 固溶体的最大固容量。

分析图 3-2 可知, 样品 A2-1 和样品 A2-2 除了 CaTiSiO_5 晶相外, 还有 CeO_2 晶相以及未完全合成的 CaTiO_3 和 SiO_2 中间相存在, 说明温度过低, 合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得不完全。随着温度的升高, CaTiO_3 和 SiO_2 合成 CaTiSiO_5 , CeO_2 也被新生成的 CaTiSiO_5 相所固溶, CaTiO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 晶相的衍射分强度都有所降低, CaTiSiO_5 衍射峰强度增加。比较样品 A1-3 和样品 A1-4 的衍射峰, 发现两个样品的衍射峰强度基本一致, 主要物相是 CaTiSiO_5 固溶体, 但存在 CeO_2 晶相, 表明合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得较彻底, 合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳温度为 1260°C 。样品 A2-3 和样品 A2-4 仍存在 CeO_2 的衍射峰, 说明样品 A2 的掺入量大于 CaTiSiO_5 固溶体得最大固容量。

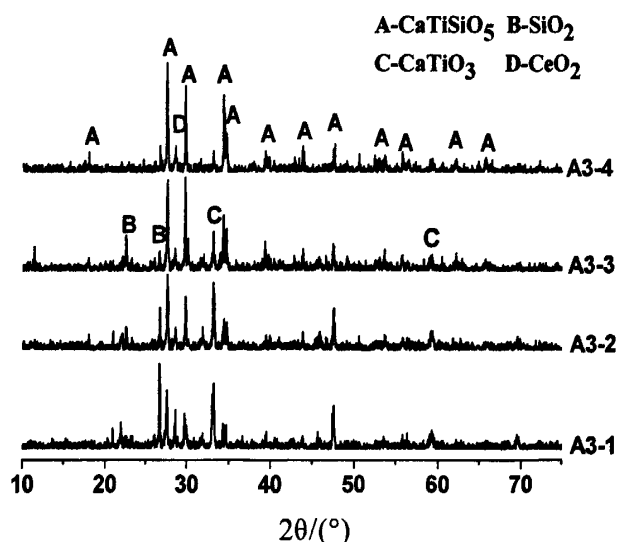


图 3-3 A3-1 至 A3-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-3 The XRD patterns of sample A3-1-A3-4

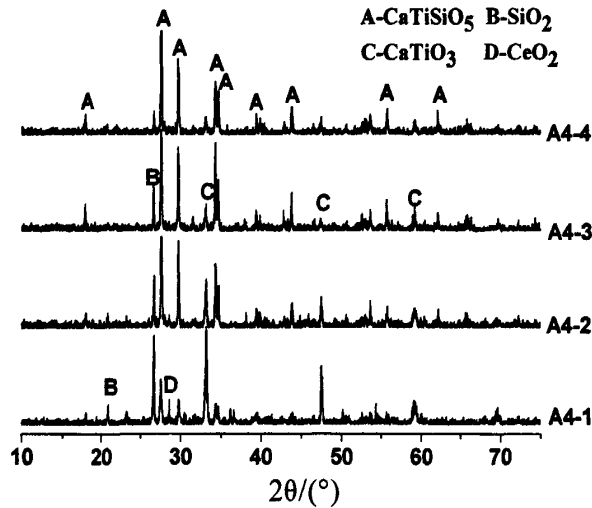


图 3-4 A4-1 至 A4-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-4 The XRD patterns of sample A4-1-A4-4

分析图 3-3 可知, 样品 A3-1 和样品 A3-2 的主晶相为 CaTiSiO_5 , 同时有 CeO_2 晶相以及未完全合成的 CaTiO_3 和 SiO_2 中间相存在。比较样品 A3-1 和样品 A3-2 的衍射峰可知, CaTiO_3 和 SiO_2 的衍射峰强度降低, 而 CaTiSiO_5 晶相的衍射峰强度增加, 说明随着温度的升高, CaTiO_3 和 SiO_2 合成了 CaTiSiO_5 。样品 A3-3 和样品 A3-4 的主要物相是 CaTiSiO_5 固溶体, 但存在少量的 CeO_2 晶相, 表明合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得较彻底, 因此, 合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳合成温度为 1260°C 。通过比较 A3 与 A4 的 CeO_2 晶相衍射峰的相对强度可知, A3 图上有 CeO_2 的峰的主要原因是 A3 中掺入的 Ce 多, CaTiSiO_5 不能完全固溶 Ce 形成固溶体。与样品 A3-1 相比, 样品 A3-2、A3-3 和 A3-4 中的 CeO_2 晶相的相对含量较低, 是由于 A3-1 反应温度低, 合成固溶体的反应进行的不完全造成的。

由图 3-4 可知, 样品 A4-1 和样品 A4-2 的主晶相为 CaTiSiO_5 , 还有 CaTiO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的晶相存在。对比样品 A4-1、A4-2 衍射峰的相对强度, 煅烧温度较高的样品 A4-2, 其 CaTiSiO_5 的相对含量较高, CaTiO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的相对含量较低, 表明随着煅烧温度的提高, 合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得更完全, 同时有更多的 CeO_2 被新生成的 CaTiSiO_5 固溶体所固溶。样品 A4-3 和样品 A4-4 的主晶相均为 CaTiSiO_5 固溶体, CaTiO_3 、 SiO_2 的相对含量较低且差异不大, 没有出现 CeO_2 物相的衍射峰, 掺入的 CeO_2 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中。因此, 配方 A4 的较佳合成温度是 1260°C , 引入补偿剂时 CaTiSiO_5 固溶 Ce 的最大固溶量为 12.61%。

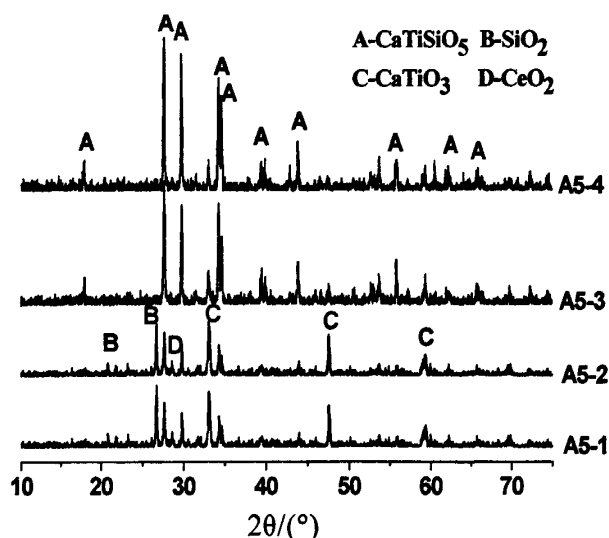


图 3-5 A5-1 至 A5-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-5 The XRD patterns of sample A5-1-A5-4

分析图 3-5 可知, 样品 A5-1 和样品 A5-2 的主晶相为 CaTiSiO_5 , 还有 CaTiO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的晶相存在。随着温度的提高, 样品 A5-1、样品 A5-2 的 CaTiO_3 和 SiO_2 的衍射峰强度逐渐降低, 而 CaTiSiO_5 固溶体的衍射峰强度逐渐增加, 两样品 CeO_2 的衍射峰均很弱, 这是因为 CaTiSiO_5 还没有合成完全, CeO_2 没有完全被 CaTiSiO_5 锁固溶。样品 A5-3、A5-4 物相组成相同, 主晶相为 CaTiSiO_5 固溶体, 有少量的 CaTiO_3 也存在, Ce 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中, 配方 A5 的较佳合成温度是 1260°C 。

综上所述, 引入 Al^{3+} 作为电价补偿时, Ce^{4+} 固溶在 CaTiSiO_5 中形成固溶体 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$, 其最大固溶量为 12.61%。A 系列配方合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳温度为 1260°C 。

3.3.1.2 SEM 分析

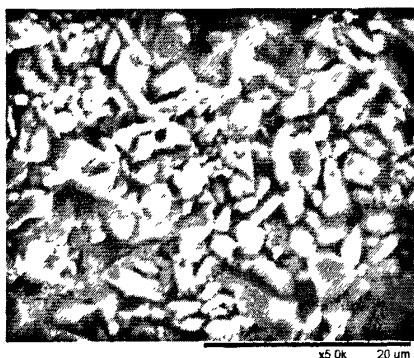


图 3-6 A4-3 样品的 SEM 图

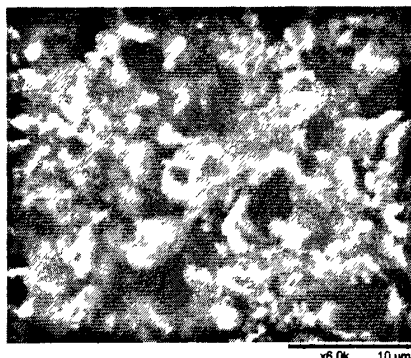


图 3-7 A4-4 样品 SEM 图

Fig. 3-6 The SEM picture of sample A4-3 Fig. 3-7 The SEM picture of sample A4-4

分析图 3-6、图 3-7 可知，样品 A4-3 以晶相为主，平均晶粒尺寸为 $2\mu\text{m}$ ，晶粒发育良好，晶界清晰，没有出现明显玻璃相。样品 A4-4 晶界模糊，以有少量玻璃相生成。比较图 3-6、图 3-7 可知，样品 A4-4 合成温度 1280°C 稍微过高，这与 XRD 的分析结果是一样的，配方 A 的最佳合成温度为 1260°C 。

3.3.1.3 EDS 分析

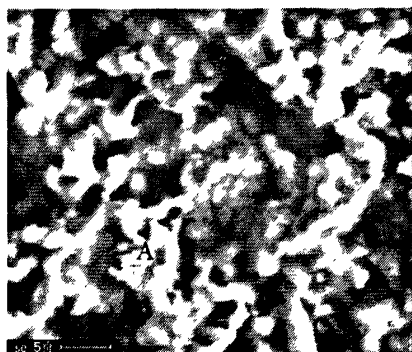


图 3-8 A4-3(A) 样品的背散射电子像
Fig. 3-8 BSE micrograph of A4-3(A)

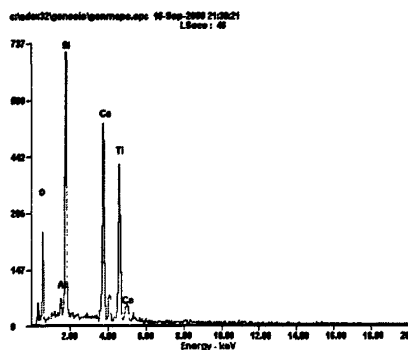


图 3-9 A4-3(A) 样品的 EDS 像
Fig. 3-9 EDS micrograph of A4-3(A)

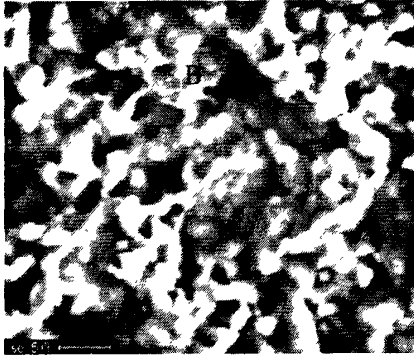


图 3-10 A4-3(B) 样品的背散射电子像
Fig. 3-10 BSE micrograph of A4-3(B)

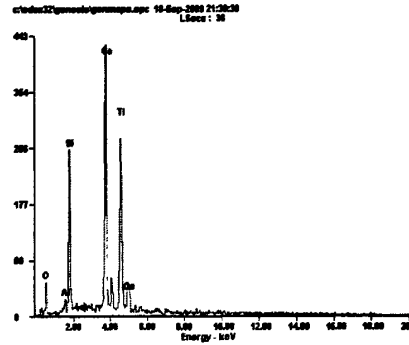


图 3-11 A4-3(B) 样品的 EDS 像
Fig. 3-11 EDS micrograph of A4-3(B)

表 3-3 A4-3(A)、A4-3(B) 样品组分
Table 3-3 Components of sample A4-3(A)、A4-3(B)

ID	wt/%					
	CeL	AlK	SiK	CaK	TiK	OK
A4-3(A)	3.92	1.26	16.45	20.31	23.08	34.98
A4-3(B)	4.64	1.05	13.36	30.01	34.62	16.32

由图 3-8、图 3-10 可知，样品 A4-3 主要为灰色衬度的晶相，明暗衬度比较均匀，成分比较均匀，表明样品的主晶相是单一晶相，次要晶相含量低，这与 XRD 的分析结果是一致的。结合图 3-8 至图 3-11 分析，A4-3 样品的主晶相是 CaTiSiO_5 固溶体。晶粒成分含量与配方 A4 设计有差别，造成这种情况的原因主要是合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应是非均相的固相反应，不同 CaTiSiO_5 固溶体晶粒的成分是有差异的，加之分析晶粒的数量有限，单个晶粒的化学组成不能完全反映样品固溶 Ce 的量。

3.3.2 不引入电价补偿

3.3.2.1 XRD 分析

分析图 3-12 可知，样品 B1-1 和样品 B1-2 除了 CaTiSiO_5 晶相外，还有 CeO_2 晶相以及未完全合成的 CaTiO_3 和 SiO_2 中间相存在，说明 1200°C 和 1230°C 合成榍石固溶体的反应进行得不完全。比较样品 B1-1 和样品 B1-2 各晶相的衍射峰强度可知，随着温度的升高，样品 B1-2 中 CaTiO_3 和 SiO_2 由于合成 CaTiSiO_5 固溶体，所以两种物相晶相的衍射峰强度降低， CeO_2 晶相被新生成的 CaTiSiO_5 所固溶，相对衍射峰强度也有所降低。样品 B1-3 和样品 B1-4 的主晶相为 CaTiSiO_5 ，说明合成 CaTiSiO_5 固溶体反应比较完全， CeO_2

晶相衍射峰强度也有所降低, 比较样品 B1-3 和样品 B1-4 各物相的衍射峰强度, 两个样品衍射峰强度几乎一致, 考虑到温度较高会产生更多玻璃相, 不利于合成的 CaTiSiO_5 固溶体的稳定性, 所以。合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳合成温度为 1260°C 。分析样品 B1-1 至样品 B1-4 中 CeO_2 晶相衍射峰强度可知, 随着温度的升高, CeO_2 被新生成的 CaTiSiO_5 所固化, 直到达到 CaTiSiO_5 固溶体的最大固溶量后 CeO_2 晶相的衍射峰强度不再发生改变。样品 B1 在 CaTiSiO_5 固溶体完全反应后仍然存在着 CeO_2 晶相的衍射峰, 说明 CeO_2 掺入量大于了 CaTiSiO_5 固溶体的最大固溶量。

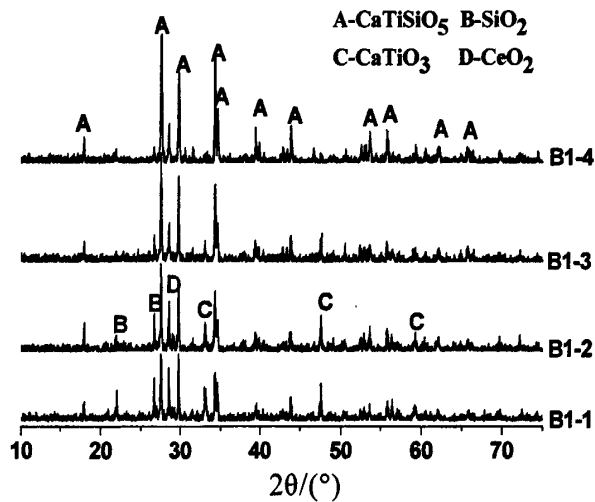


图 3-12 B1-1 至 B1-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-12 The XRD patterns of sample B1-1-B1-4

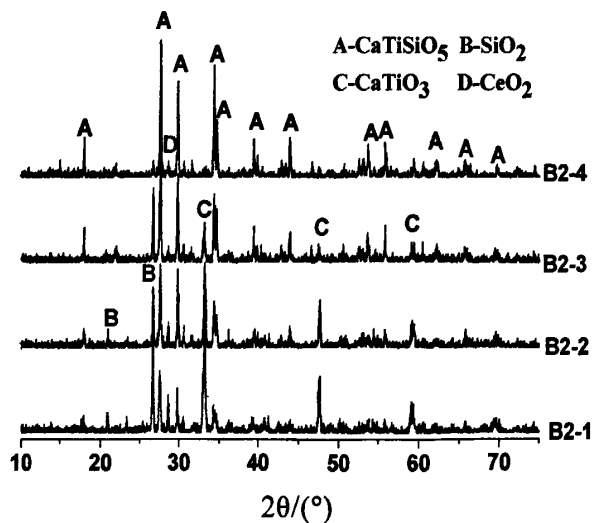


图 3-13 B2-1 至 B2-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-13 The XRD patterns of sample B2-1-B2-4

分析图 3-13 可知, 样品 B2-1 和样品 B2-2 除了 CaTiSiO_5 晶相外, 还有 CeO_2 晶相以及未完全合成的 CaTiO_3 和 SiO_2 中间相存在, 说明温度过低, 合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得不完全。样品 B2-3 和样品 B2-4 主要物相是 CaTiSiO_5 固溶体, 存在 CeO_2 晶相, 表明合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得较彻底, 但合成的 CaTiSiO_5 不足以完全固溶掺入的 CeO_2 。样品 B2-3 和样品 B2-4 仍存在 CeO_2 的衍射峰, 说明样品 B2 的掺入量大于 CaTiSiO_5 固溶体得最大固溶量。

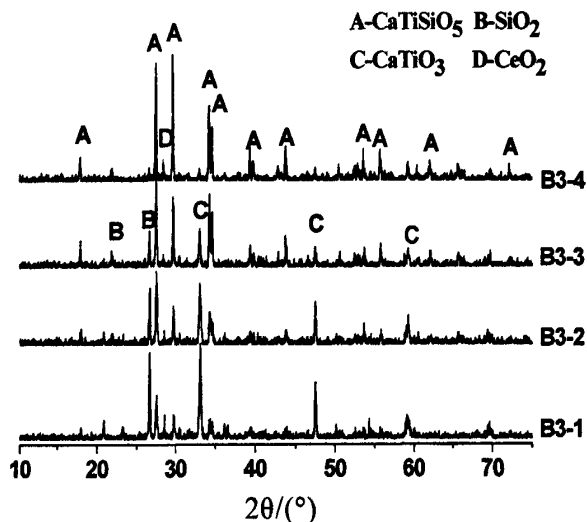


图 3-14 B3-1 至 B3-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-14 The XRD patterns of sample B3-1-B3-4

由图 3-14 可知, 各个样品的主要物相均为 CaTiSiO_5 , 但样品 B3-1、样品 B3-2 有较多的 CaTiO_3 和 SiO_2 晶相, 说明在 1200°C 和 1230°C 合成掺 Ce 的 CaTiSiO_5 固溶体温度过低, 反应不完全。比较样品 B3-1 至样品 B3-4 各个物相的衍射峰强度可知, 随着温度的升高, CaTiO_3 和 SiO_2 晶相因为合成了 CaTiSiO_5 , 衍射峰强度逐渐减小, 直到 CaTiSiO_5 合成完全, 合成的 CaTiSiO_5 固溶掺入 CeO_2 生成 CaTiSiO_5 固溶体。样品 B3-1 至样品 B3-4 都有 CeO_2 的衍射峰, 说明 B3 配方的 Ce 掺入量大于 CaTiSiO_5 固溶体的最大固溶量。

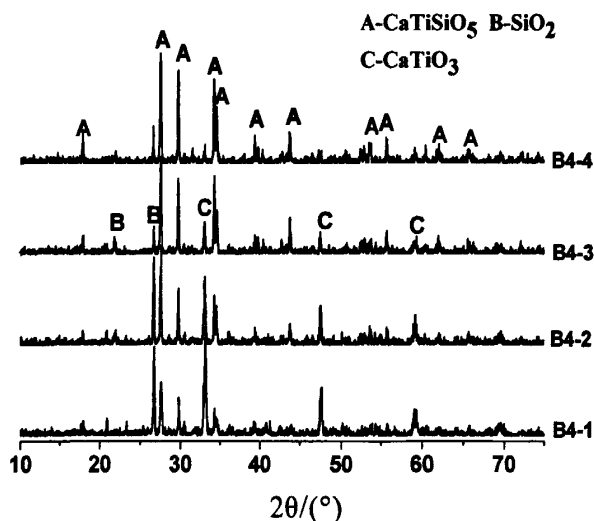


图 3-15 B4-1 至 B4-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-15 The XRD patterns of sample B4-1-B4-4

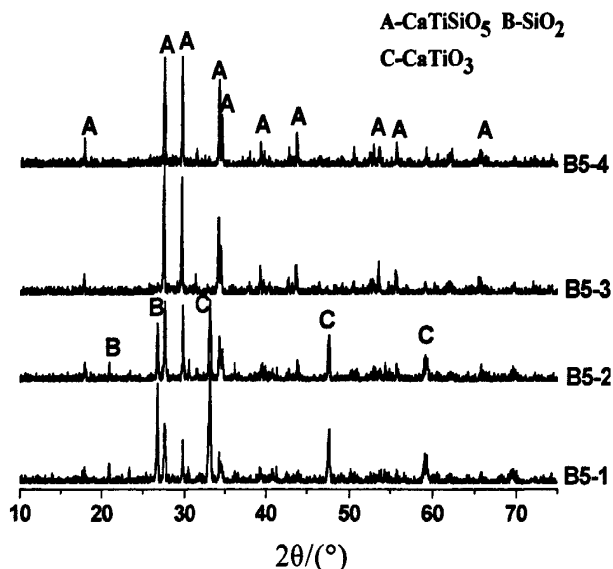


图 3-16 B5-1 至 B5-4 样品 XRD 图谱

Fig. 3-16 The XRD patterns of sample B5-1-B5-4

分析图 3-15 可知, 样品 B4-1 至样品 B4-2 的主晶相为 CaTiSiO_5 , 另外还有少量的 CaTiO_3 和 SiO_2 晶相, 没有 CeO_2 物相的衍射峰。随着温度的升高, CaTiO_3 和 SiO_2 合成 CaTiSiO_5 使得 CaTiSiO_5 的衍射峰增强, CaTiO_3 和 SiO_2 衍射峰减弱。比较样品 B4-3 和样品 B4-4 的衍射峰强度可知, 两个样品的物相组成以及各物相的衍射峰强度都几乎一致, 主要晶相均为 CaTiSiO_5 , CaTiO_3 和 SiO_2 的相对含量较低, 考虑到温度过高会形成较多的玻璃相, 影

响 CaTiSiO_5 固溶体的稳定性, 所以合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳温度为 1260°C 。因此, 在不引入补偿剂的时候, Ce 在 CaTiSiO_5 固溶体中的最大固溶量为 10.98%。配方 B4 的较佳合成温度是 1260°C 。

分析图 3-16 可知, 样品 B5-1 至样品 B5-2 的主晶相为 CaTiSiO_5 。随着温度的升高, 样品 B5-1、样品 B5-2、样品 B5-3 的 CaTiO_3 和 SiO_2 的衍射峰强度逐渐减弱, 而 CaTiSiO_5 固溶体的衍射峰强度逐渐增加, 没有 CeO_2 物相的衍射峰出现。比较样品 B5-3 和样品 B5-4 的衍射峰可知, 两个样品的物相组成以及各物相的衍射峰强度都几乎一致, 因此, 配方 B5 的较佳合成温度是 1260°C 。

综上所述, 不引入电价补偿时, Ce^{4+} 固溶在 CaTiSiO_5 中形成固溶体 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Ce}_x\text{TiSiO}_5$, 其最大固溶量为 10.98%, B 系列配方合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳温度为 1260°C 。

3.3.1.2 SEM 分析

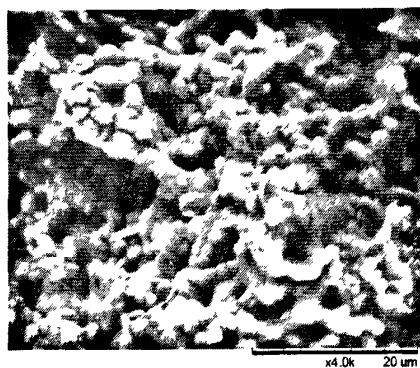


图 3-17 B4-3 样品的 SEM 图
Fig.3-17 The SEM picture of B4-3

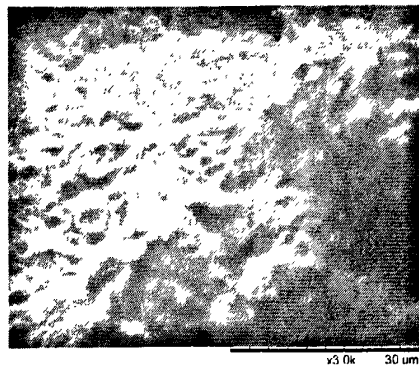


图 3-18 B4-4 样品 SEM 图
Fig.3-18 The SEM picture of B4-4

分析图 3-17、图 3-18 可知, 样品 B4-3 以晶相为主, 平均晶粒尺寸为 $2\mu\text{m}$, 晶粒发育良好, 晶界清晰, 没有出现明显玻璃相。样品 A4-4 晶界模糊, 晶粒不明显, 已生成较多的玻璃相。比较图 3-17、图 3-18 可知, 样品 B4-4 合成温度 1280°C 稍微过高, 这与 XRD 的分析结果是一样的, 配方 B 的最佳合成温度为 1260°C 。

3.3.1.3 EDS 分析

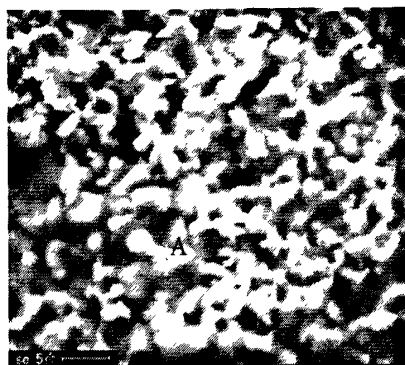


图 3-15 B4-3(A) 样品的背散射电子像
Fig. 3-15 BSE micrograph of B4-3(A)

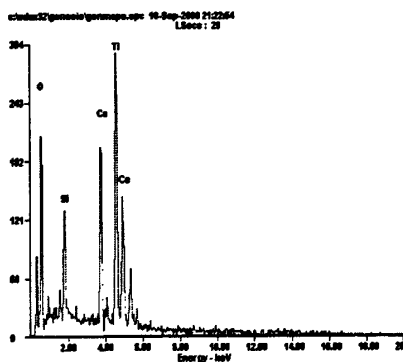


图 3-16 B4-3(A) 样品的 EDS 像
Fig. 3-16 EDS micrograph of B4-3(A)

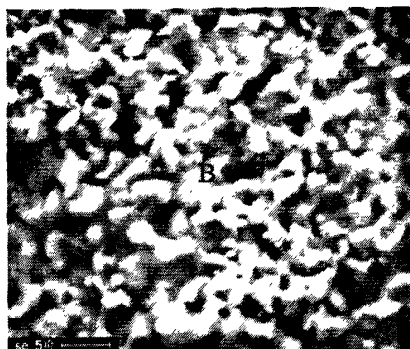


图 3-17 B4-3(A) 样品的背散射电子像
Fig. 3-17 BSE micrograph of B4-3(A)

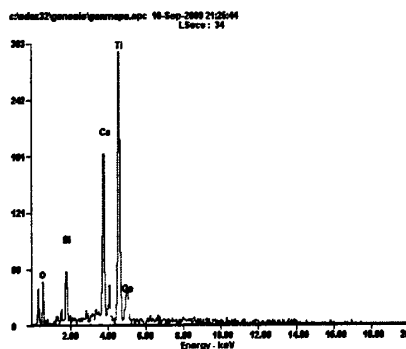


图 3-18 B4-3(A) 样品的 EDS 像
Fig. 3-18 EDS micrograph of B4-3(A)

表 3-4 B4-3(A)、B4-3(B) 样品组分
Table 3-4 Components of sample B4-3(A)、B4-3(B)

ID	wt/%				
	CeL	SiK	CaK	TiK	OK
B4-3(A)	28.43	5.23	10.41	23.72	32.21
B4-3(B)	6.09	6.18	20.47	46.97	20.28

由图 3-15、图 3-17 可知，样品 B4-3 主要为灰色衬度的晶相，明暗衬度比较均匀，成分比较均匀，表明样品的主晶相是单一晶相，次要晶相含量低，这与 XRD 的分析结果是一致的。结合图 3-15 至图 3-18 分析，样品 B4-3 的主晶相是 CaTiSiO_5 固溶体。

分析表 3-4 可知，样品 B4-3 的 A 晶粒、B 晶粒分别固溶了 28.43 wt%、6.09 wt% 的 Ce，进一步表明 Ce 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中。A 晶粒、B 晶粒中 Ce 的含量与 B4 配方存在差异，造成这种情况的原因主要是合成

CaTiSiO_5 固溶体的反应是非均相的固相反应, 不同 CaTiSiO_5 固溶体晶粒的成分是有差异的, 加之分析晶粒的数量有限, 单个晶粒的化学组成不能完全反映样品固溶 Ce 的量。B4-3 样品的 A 晶粒(亮区)固溶 Ce 的含量为 28.43%, 而 B 晶粒(暗区) Ce 固溶 Ce 的含量为 6.09%, 这说明 CaTiSiO_5 可以固溶较多的 Ce, 同时也反映了固相反应的不均匀性。

总的来说, Ce^{4+} 能够较好的固溶在榭石基人造岩石固溶体中, 在引入 Al_2O_3 作为补充剂时, 形成 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 榭石基固溶体, 其最大固溶量为 12.61%; 不引入电价补偿是, 形成 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Ce}_x\text{TiSiO}_5$ 基固溶体, 其最大固溶量为 10.98%。两种榭石基人造岩石的合成温度都是 1260°C 。通过比较我们可以发现, 在引入电价补偿和不引入电价补偿的两种情况下, 榭石对 Ce^{4+} 的固溶量几乎相同, 这和榭石基人造岩石固化三价铈系核素钕 (Nd^{3+}) 是完全不同的。

3.4 小结

(1) 引入 Al^{3+} 进行电价补偿, CaTiSiO_5 较好地固溶 Ce, 其最大固溶量为 12.61%, 形成固溶体的化学式为 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 。

(2) 没有电价补偿时, Ce 固溶在 CaTiSiO_5 中形成 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Ce}_x\text{TiSiO}_5$ 固溶体, Ce 的最大固溶量为 10.98%。

(3) 合成掺 Ce 榭石固溶体的较佳温度为 1260°C 。

4 榴石固溶铀的研究

4.1 还原剂的选择

选用硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料, 在 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中, 铀以 U^{6+} 的形式存在。 U^{6+} 的离子半径小, 难以固溶在榴石的 Ca 位, 因此, 需要先先将铀离子从 U^{6+} 还原为 U^{4+} , 然后利用榴石的 Ca 位固溶 U^{4+} , 形成榴石固溶体。在实验工作中, 常用还原剂有 C 粉、Ti 粉等, 本课题选取 Ti 粉作为还原 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的固体还原剂, 用 N_2 作为保护气体。

4.1.1 还原实验原理

使用 Ti 粉作为还原剂, 将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的 U^{6+} 还原为 U^{4+} , 根据电价守恒原理可知:



考虑到实验中 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量较少, 为了使 Ti 粉在行星磨磨料过程中与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合均匀, 所以将 Ti 粉掺入量确定为 Ti 粉和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1 比 2.5。

4.1.2 实验方案

赵阳^[74]等人研究表明, Ti 粉与 N_2 在 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 会有 TiN 反应生成。为了确保原料中加入的 Ti 粉能够充分的将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的 U^{6+} 还原为 U^{4+} , 所以需要确定 Ti 粉与 N_2 的反应温度, 在 Ti 粉反应前使得 U^{6+} 还原为 U^{4+} 。

将一定量的 Ti 粉放入管式气氛炉中, 在充满 N_2 的气氛下分别在 700°C 、 800°C 、 900°C 进行煅烧。

表 4-1 Ti 粉与 N_2 反应配方

Table. 4-1 The experiment samples of formulas C

配方号	合成温度	保温时间
H1	700°C	60
H2	800°C	60
H3	900°C	60

4.2 样品制备

(1) 考虑电价补偿

根据配方 C 进行称量、配料, 按图 2-3 的工艺路线, 在行星球磨 3 小时后, 放入烘箱烘干, 然后在高温炉里进行煅烧, 煅烧温度和保温时间按表 4-2 所示的设定值, 得到合成实验样品。

表 4-2 C 配方实验样品
Table. 4-2 The experiment samples of formulas C

配方号	化学组成表达式	样品	合成温度/℃	保温时间/min
C1	$\text{Ca}_{0.93}\text{U}_{0.07}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$	C1-1	1220	30
		C1-2	1240	30
		C1-3	1260	30
		C2-1	1220	30
C2	$\text{Ca}_{0.935}\text{U}_{0.065}\text{Ti}_{0.87}\text{Al}_{0.13}\text{SiO}_5$	C2-2	1240	30
		C2-3	1260	30
		C3-1	1220	30
C3	$\text{Ca}_{0.94}\text{U}_{0.06}\text{Ti}_{0.88}\text{Al}_{0.12}\text{SiO}_5$	C3-2	1240	30
		C3-3	1260	30

(2) 未考虑引入电价补偿

根据配方 D 进行称量、配料, 按图 2-4 的工艺路线, 在行星球磨 3 小时后, 放入烘箱烘干, 然后在高温炉里进行煅烧, 煅烧温度和保温时间按表 4-3 所示的设定值, 得到合成实验样品。

表 4-3 D 配方实验样品
Table. 4-3 The experiment samples of formulas D

配方号	化学组成表达式	合成温度/℃	保温时间/min
D1	$\text{Ca}_{0.89}\text{U}_{0.055}\text{TiSiO}_5$	1240	30
D2	$\text{Ca}_{0.9}\text{U}_{0.05}\text{TiSiO}_5$	1240	30
D3	$\text{Ca}_{0.91}\text{U}_{0.045}\text{TiSiO}_5$	1240	30

4.3 样品表征

(1) 利用日本理学电机公司 D/maxIII A 型 X 射线衍射仪对榴石固溶体进行物相分析;

(2) 日立 S-4700 型扫描电镜分析样品的微观结构;

(3)利用 INCA Energy 350 型能谱仪对样品进行进行微区成分分析。

4.4 结果分析与讨论

4.4.1 还原剂的反应温度

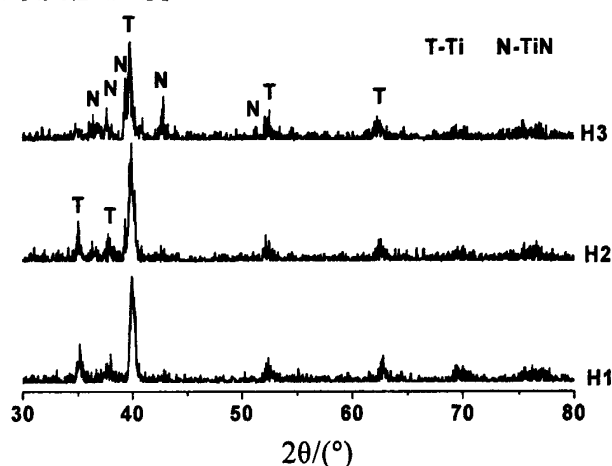


图 4-1 H1 至 H3 样品 XRD 图谱

Fig. 4-1 The XRD patterns of sample H1-H3

分析图 4-1 可知, 样品 H1 的晶相全部为 Ti 粉, 并没有 TiN 的晶相出现, 说明在 700℃时, Ti 粉和 N₂ 没有发生反应。样品 H2、样品 H3 除了有 Ti 粉的晶相外, 还出现了 TiN 的晶相, 而且 H3 中 TiN 的晶相衍射峰强度强于 H2, 说明在 800℃时, Ti 粉和 N₂ 已经开始反应生成 TiN, 并且随着温度的升高, TiN 的生成量越来越多。所以在以钛粉作为 UO₂(NO₃)₂·6H₂O 的还原剂时, 在 700℃以前控制较慢的升温速度, 并且在 700℃时对样品进行保温, 尽量使 UO₂(NO₃)₂·6H₂O 中 U⁶⁺在 700℃以前完全还原为 U⁴⁺。

4.4.2 引入电价补偿

4.4.2.1 XRD 分析

分析图 4-2 可知, 样品 C1-1 的主晶相为 CaTiSiO₅, 同时有 SiO₂、CaTiO₃ 和 UO₂ 中间相存在, 表明 1220℃合成榴石固溶体的温度偏低, 反应不完全。样品 C1-2 和样品 C1-3 的主要物相是 CaTiSiO₅ 固溶体, CaTiO₃ 晶相的衍射峰不明显, 但存在少量的 UO₂ 晶相, 说明合成 CaTiSiO₅ 固溶体的反应进行得较彻底, 样品中 U 掺入量较高, CaTiSiO₅ 不能完全固溶 U 形成固溶体。仔细分析样品 C1-2、C1-3 中 CaTiSiO₅ 固溶体衍射峰的相对强度可知, 样品 C1-2、

C1-3 的 CaTiSiO_5 固溶体的相对含量没有明显差异, 因此, 配方 C1 合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳温度为 1240°C 。

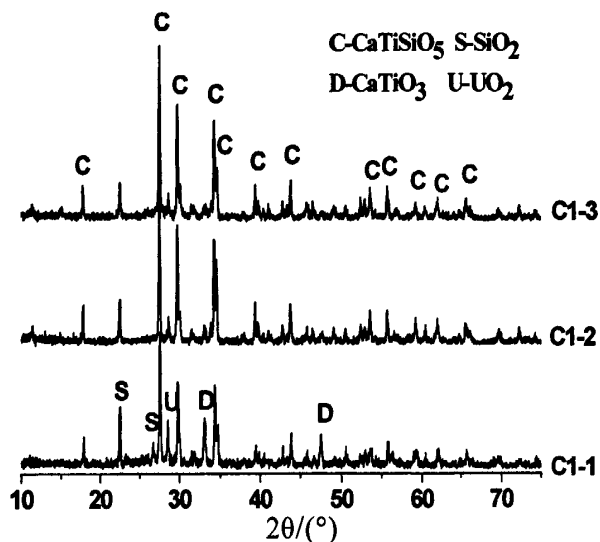


图 4-2 C1-1 至 C1-3 样品 XRD 图谱

Fig. 4-2 The XRD patterns of sample C1-1-C1-3

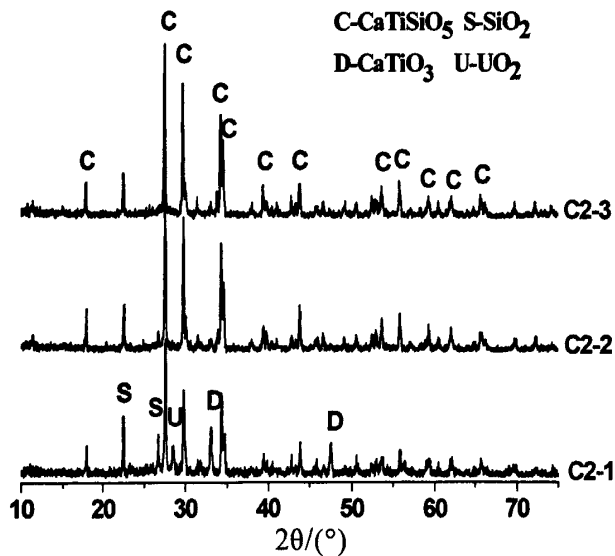


图 4-3 C2-1 至 C2-3 样品 XRD 图谱

Fig. 4-3 The XRD patterns of sample C2-1-C2-3

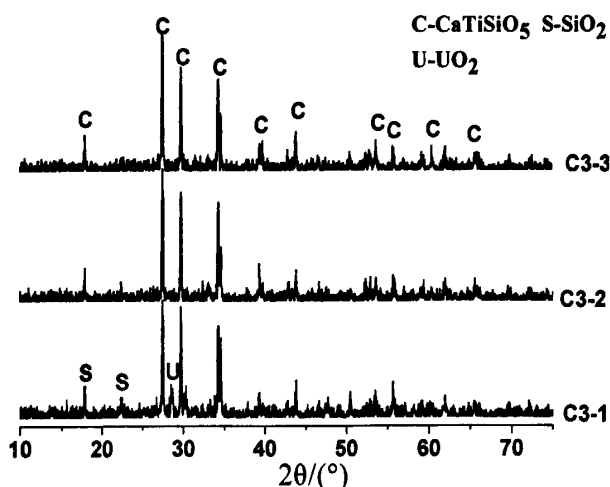


图 4-4 C3-1 至 C3-3 样品 XRD 图谱

Fig. 4-4 The XRD patterns of sample C3-1-C3-3

由图 4-3 可知，样品 C2-1 的主晶相为 CaTiSiO_5 ，还有 CaTiO_3 、 SiO_2 和 UO_2 的晶相存在。对比样品 C2-1、C2-2 衍射峰的相对强度，煅烧温度较高的样品 C2-2，其 CaTiSiO_5 的相对含量较高， CaTiO_3 、 SiO_2 和 UO_2 的相对含量较低，表明随着煅烧温度的提高，合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应进行得更完全，同时有更多的 UO_2 被新生成的 CaTiSiO_5 固溶体所固溶。样品 C2-2、C2-3 的主晶相为 CaTiSiO_5 固溶体， CaTiO_3 、 SiO_2 的相对含量较低且差异不大，没有出现 UO_2 物相的衍射峰，掺入的 UO_2 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中。因此，配方 C2 的较佳合成温度是 1240°C ，引入补偿剂时， CaTiSiO_5 固溶 U^{4+} 的最大固溶量为 8.51%。

分析图 4-4 可知，随着温度的提高，样品 C3-1 的 CaTiO_3 和 SiO_2 的衍射峰强度逐渐降低，而 CaTiSiO_5 固溶体的衍射峰强度逐渐增加，样品 UO_2 的衍射峰均很弱。样品 C3-2、C3-3 物相组成相同，主晶相为 CaTiSiO_5 固溶体，U 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中，配方 C3 的较佳合成温度是 1240°C 。

综上所述，引入 Al^{3+} 作为电价补偿时， U^{4+} 固溶在 CaTiSiO_5 中形成固溶体 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{U}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ ，其最大固溶量为 8.51%。C 系列配方合成 CaTiSiO_5 固溶体的较佳温度为 1240°C 。

4.4.2.2 EDS 分析

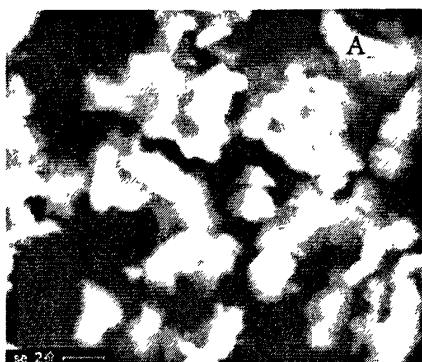


图 4-5 C2-2(A) 样品的背散射电子像
Fig. 4-5 BSE micrograph of C2-2(A)

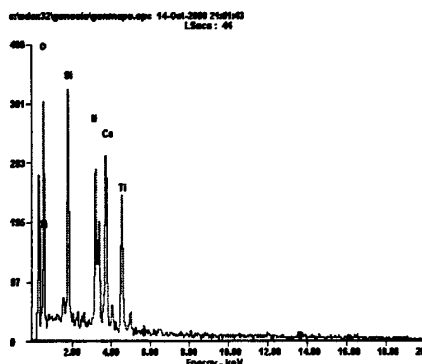


图 4-6 C2-2(A) 样品的 EDS 像
Fig. 4-6 EDS micrograph of C2-2(A)

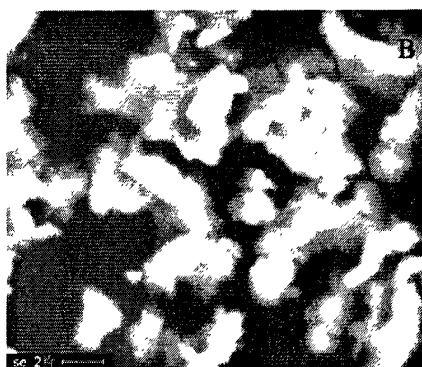


图 4-7 C2-2(B) 样品的背散射电子像
Fig. 4-7 BSE micrograph of C2-2(B)

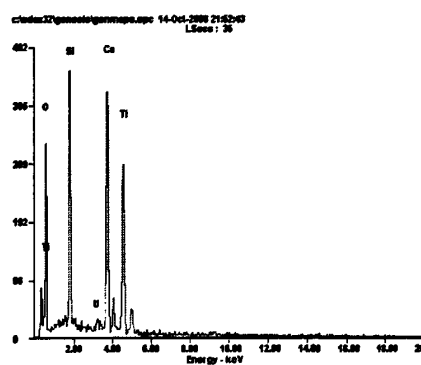


图 4-8 C2-2(B) 样品的 EDS 像
Fig. 4-8 EDS micrograph of C2-2(B)

表 4-4 C2-2(A)、C2-2(B) 样品组分

Table 4-4 Components of sample C2-2(A)、C2-2(B)

ID	wt/%					
	UL	AlK	SiK	CaK	TiK	OK
C2-2(A)	28.20	1.26	9.14	10.90	10.69	39.81
C2-2(B)	3.18	1.05	11.61	18.14	20.81	45.21

由图 4-5、图 4-7 可知，A2-2 样品主要为灰色衬度的晶相，明暗衬度比较均匀，成分比较均匀，表明样品的主晶相是单一晶相，次要晶相含量低，这与 XRD 的分析结果是一致的。结合图 4-5、图 4-7 分析，A2-2 样品的主晶相是 CaTiSiO_5 固溶体。

分析表 4-4 可知，A 晶粒、B 晶粒分别固溶了 28.20wt%、3.18wt% 的 U，进一步表明 U 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中。A 晶粒、B 晶粒中 U 的含量与 C2 配方存在差异，造成这种情况的原因主要是合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应

是非均相的固相反应，不同 CaTiSiO_5 固溶体晶粒的成分是有差异的，加之分析晶粒的数量有限，单个晶粒的化学组成不能完全反映样品固溶 U 的量。C2-2 样品的 A 晶粒（亮区）固溶 U 的含量为 28.20 wt%，这说明 CaTiSiO_5 可以固溶较多的 U，同时也反映了固相反应的不均匀性。

4.4.3 不引入电价补偿

4.4.3.1 XRD 分析

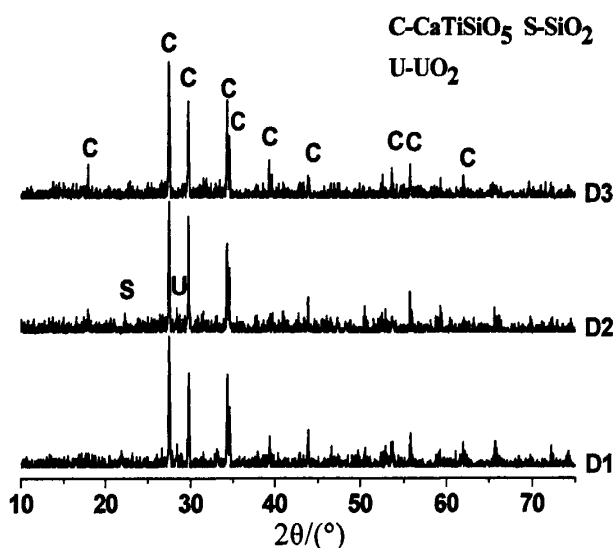


图 4-9 D1 至 D3 样品 XRD 图谱

Fig. 4-9 The XRD patterns of sample D1-D3

分析图 4-8 可知，样品 D1、D2、D3 几乎全是 CaTiSiO_5 晶相，其中 UO_2 掺入量为 7.25% 的样品 D1 和 UO_2 掺入量为 6.62% 的 D2 样品都存在着 UO_2 晶相的衍射峰，说明样品 D1、D2 的 UO_2 掺入量均大于 CaTiSiO_5 固溶体的最大固溶量。而 D3 样品则只有 CaTiSiO_5 的衍射峰，所以在不加入电价补偿剂的时候， CaTiSiO_5 固溶 U^{4+} 的最大固溶量为 5.98%。

综上所述，引入 Al^{3+} 作为电价补偿时， U^{4+} 固溶在 CaTiSiO_5 中形成固溶体 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{U}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ ，其最大固溶量为 8.51%；不引入电价补偿时， U^{4+} 固溶在 CaTiSiO_5 中形成固溶体 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$ ，最大固溶量为 5.98%。

4.4.3.2 EDS 分析

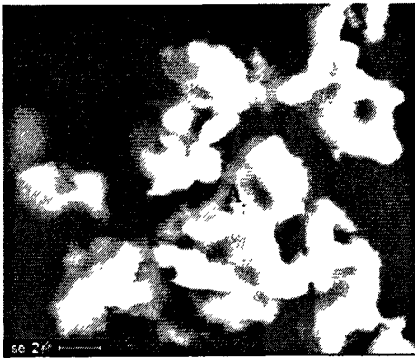


图 4-10 D3(A) 样品的背散射电子像
Fig. 4-10 BSE micrograph of D3(A)

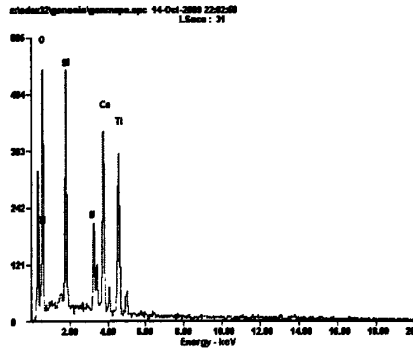


图 4-11 D3(A) 样品的 EDS 像
Fig. 4-11 EDS micrograph of D3(A)

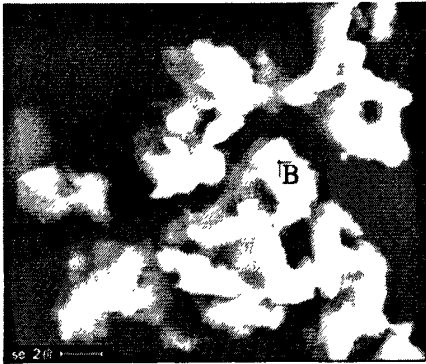


图 4-12 D3(B) 样品的背散射电子像
Fig. 4-12 BSE micrograph of D3(B)

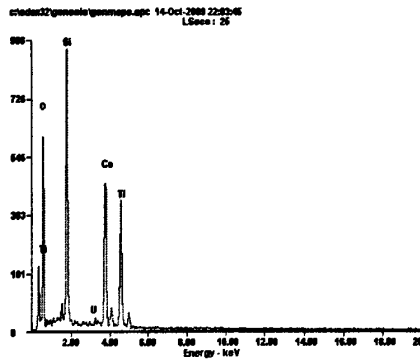


图 4-13 D3(B) 样品的 EDS 像
Fig. 4-13 EDS micrograph of D3(B)

表 4-5 D3(A)、D3(B) 样品组分
Table 4-5 Components of sample D3(A)、D3(B)

ID	wt/%				
	UL	SiK	CaK	TiK	OK
D3(A)	13.07	9.60	12.52	17.08	47.73
D3(B)	1.69	15.59	14.28	16.95	51.59

由图 4-10、图 4-12 可知，D3 样品主要为灰色衬度的晶相，明暗衬度比较均匀，成分比较均匀，表明样品的主晶相是单一晶相，次要晶相含量低，这与 XRD 的分析结果是一致的。结合图 4-10 至图 4-13 分析，D3 样品的主晶相是 CaTiSiO_5 固溶体。

分析表 4-5 可知，A 晶粒、B 晶粒分别固溶了 13.07 wt%、1.69 wt% 的 U，进一步表明 U 被固溶在 CaTiSiO_5 固溶体中。A 晶粒、B 晶粒中 U 的含量与 D 配方存在差异，造成这种情况的原因主要是合成 CaTiSiO_5 固溶体的反应是非

均相的固相反应，不同 CaTiSiO_5 固溶体晶粒的成分是有差异的，加之分析晶粒的数量有限，单个晶粒的化学组成不能完全反映样品固溶 U 的量。D3 样品的 A 晶粒（亮区）固溶 U 的含量为 13.07%，这说明 CaTiSiO_5 可以固溶较多的 U，同时也反映了固相反应的不均匀性。

总的来说， U^{4+} 能够固溶在榭石基人造岩石固溶体中，在引入 Al_2O_3 作为补充剂时，形成 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{U}_x\text{Ti}_{(1-2x)}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 榭石基固溶体，其最大固溶量为 8.51%；不引入电价补偿是，形成 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$ 基固溶体，其最大固溶量为 5.98%。两种榭石基人造岩石的合成温度都是 1240°C 。榭石基人造岩石固溶 U^{4+} 和固溶 Ce^{4+} 相比较，固溶量较低，这是因为实验需要先将硝酸铈酰中的 U^{6+} 用钛粉做还原剂还原为 U^{4+} ，由于是固相反应时非均相反应，所以较难控制，且实验条件不足，合成是在高温气氛炉中合成而不是采用热压烧结。

4.5 小结

(1) 引入 Al^{3+} 进行电价补偿，U 固溶在 CaTiSiO_5 中形成 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$ 固溶体，U 的最大固溶量为 8.51%。

(2) 没有电价补偿时，U 固溶在 CaTiSiO_5 中形成 $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$ 固溶体，U 的最大固溶量为 5.98%。

(3) 合成掺 U 榭石固溶体的较佳温度为 1240°C 。

5 掺铀锆石固化体的烧结研究

陶瓷烧结是减少成型坯体中的气孔，促进颗粒间的结合，提高机械强度的过程。在烧结过程中，随着温度升高和热处理时间延长，气孔不断减少，颗粒之间结合力不断增加。烧结是使材料获得预期的显微结构，赋予材料各种性能的关键工序，在热力学上，烧结是指系统总能量减少的过程。

人造岩石固化体为多晶材料，就其组织结构状态而言，并不是一种完全均匀致密的材料，晶粒形状和大小的不同以及在晶粒内部和各晶界之间都有大小不同和数量不等的气孔。组织结构内部晶相与气孔的形成、大小及其分布状况，决定了固化体的物理性能。

5.1 实验

将实验药品在分析天平称量，然后在行星球磨机以 400r/min 的转速，无水乙醇为分散介质湿法细磨 3h，以达到混均磨细原料的目的。然后把混合好的原料烘干，烘干后加入 8% 的聚乙烯醇(PVA 溶胶)进行造粒，将造好的粒放入烘箱中在 110℃ 温度下保温 30 分钟；将造粒后的粉料装入模具中，在液压机上采用 20 兆帕 (MPa) 压力压制成型，然后在冷等静压机 200 兆帕 (MPa) 保压 5 分钟；最后把坯体放入高温炉中进行烧结得到掺铀锆石基人造岩石固化体样品。

5.1.1 样品制备

(1) 锆石固溶体配方

根据实验前期工作可知，在引入 Al^{3+} 作为电价补偿的情况下，锆石固溶铀最大固溶体表达式为 $Ca_{0.935}U_{0.065}Ti_{0.87}Al_{0.13}SiO_5$ ，因此，在有电价补偿的情况下，根据公式： $xUO_2+(1-x)CaO+(1-2x)TiO_2+SiO_2+xAl_2O_3 = Ca_{(1-x)}U_xTi_{(1-2x)}Al_{2x}SiO_5$ ， x 取 0.05，Ti 粉和 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的摩尔比为 1 比 2.5，球磨 3 小时，烘干后压制成型，按照表 5-1 的设定值，烧结成锆石固化体。

表 5-1 引入电价补偿榧石固溶体样品配方

Table. 5-1 The spec of ceramic form samples with compensation of electricity price

配方号	化学组成表达式	样品	烧结温度/°C	保温时间/min
C4	$\text{Ca}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{SiO}_5$	C4-1	1200	30
		C4-2	1230	30
		C4-3	1260	30
		C4-4	1290	30

根据实验前期工作可知,在不引入 Al^{3+} 作为电价补偿的情况下,榧石固溶铀最大固溶体表达式为 $\text{Ca}_{0.91}\text{U}_{0.045}\text{TiSiO}_5$, 因此,在有电价补偿的情况下,根据公式: $x\text{UO}_2+(1-2x)\text{CaO}+\text{TiO}_2+\text{SiO}_2 = \text{Ca}_{(1-2x)}\text{U}_x\text{TiSiO}_5$, x 取 0.04, Ti 粉和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1 比 2.5, 球磨 3 小时, 烘干后压制成型, 按照表 5-2 的设定值, 烧结成榧石固化体。

表 5-2 不引入电价补偿榧石固溶体样品配方

Table. 5-2 The spec of ceramic form samples with no compensation of electricity price

配方号	化学组成表达式	样品	烧结温度/°C	保温时间/min
D4	$\text{Ca}_{0.92}\text{U}_{0.04}\text{Ti}_{0.9}\text{SiO}_5$	D4-1	1200	30
		D4-2	1230	30
		D4-3	1260	30
		D4-4	1290	30

5.1.2 样品表征方法

在烧结过程中, 主要发生晶粒和气孔尺寸及形状的变化, 在烧结前, 颗粒之间只有点接触, 在表面能减少的推动下, 物质通过不同的扩散途径向颗粒间的气孔部位填充, 使颈部渐渐长大, 并逐步减少气孔所占的体积, 细小的颗粒之间开始逐渐形成晶界, 并不断扩大到晶界的面积, 使坯体变得致密化。在这个相当长的过程中, 连通的气孔不断缩小, 两个颗粒之间晶界与相邻的晶界相遇, 形成晶界网络, 晶界移动, 晶粒逐步长大。其结果是气孔缩小, 致密化程度提高, 直至气孔相互不再连通, 形成孤立的气孔分布于几个晶粒相交的位置。烧结后固化体在宏观上的变化是: 体积收缩、致密度提高。烧结程度一定程度上可以用坯体的密度来衡量。

烧结得到的人造岩石固化体, 采用排水法测定其体积密度, 具体步骤为:

(1) 将固化体试样放入烘箱在 110°C 干燥至恒重, 冷却至室温, 在电子天平上称取试样重量 m_1 。

(2) 用烧杯加入一定量的水放到托盘天平上清零，固化体样品用黄铜线拴住，挂在天平挂钩上，并慢慢浸没在盛有水的玻璃烧杯中，试样至液面 10mm，称取试样在水中的重量 m_2 。

(3) 固化体样品密度计算公式：

$$\text{密度} = \frac{m_1}{m_2} \quad (5-1)$$

跟据阿基米德原理及公式 5-1，测定了 C4 系列、D4 系列样品的密度，实验结果见表 5-3。

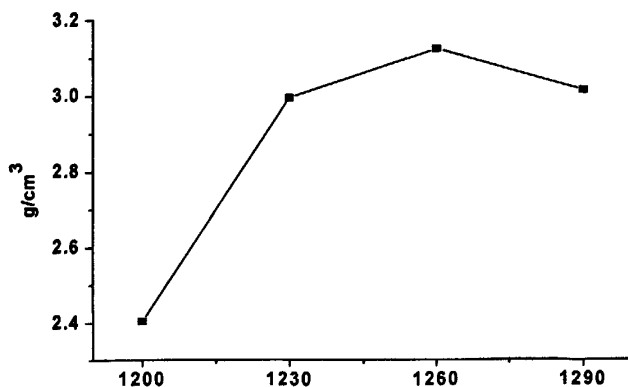
表 5-3 固化体的密度
Tab. 5-3 The densities of synroc forms

配方号	样品号	烧结前质量 (g)	密度 (g/cm^3)
C4	C4-1	9.0021	2.404
	C4-2	9.0013	2.996
	C4-3	9.0005	3.125
	C4-4	9.0012	3.018
D4	D4-1	9.0018	2.389
	D4-2	9.0006	2.588
	D4-3	9.0011	2.881
	D4-4	9.0013	2.709

5.2 结果分析与讨论

5.2.1 烧结温度对碲石基人造岩石密度的影响

表 5-1 是不同配方的碲石基人造岩石固化体在不同烧结温度条件下的体积密度。C4 系列样品的密度与烧结温度的关系见图 5-1，D4 系列样品的密度与烧结温度的关系见图 5-2。



T/°C

图 5-1 C4 系列样品的密度与烧结温度的关系

Fig.5-1 The relation of density and sintering temperature on C4 series samples

从图 5-1 可以看出, C4 系列样品随着烧结温度的升高, 榴石基人造岩石固化体的体积密度逐渐增大, 孔隙率降低, 体积密度达到最大值后略有减小。从 1200°C 到 1230°C 的升温过程中, 固化体密度增加明显, 说明这一阶段颗粒间距离缩小, 传质过程明显加快, 伴随着晶界的形成, 晶粒逐渐长大, 固化体的密度增加; 从 1230°C 到 1260°C 的升温过程中, 由于物质扩散路程加长, 扩散速率减小等因素, 使得气孔进一步缩小和排除变得比较缓慢。在此烧结阶段体积密度缓慢上升, 说明固化体已经烧结并致密化, 固化体内部颗粒堆积已经趋于恒定, 形成紧密的堆积结构; 在 1260°C 时, 体积密度达到最大值时, 继续升高温度到 1290°C, 发现体积密度有一定降低。这说明烧结温度过高, 气孔率增大, 固化体过烧。C4 样品的较佳烧结温度为 1260°C。

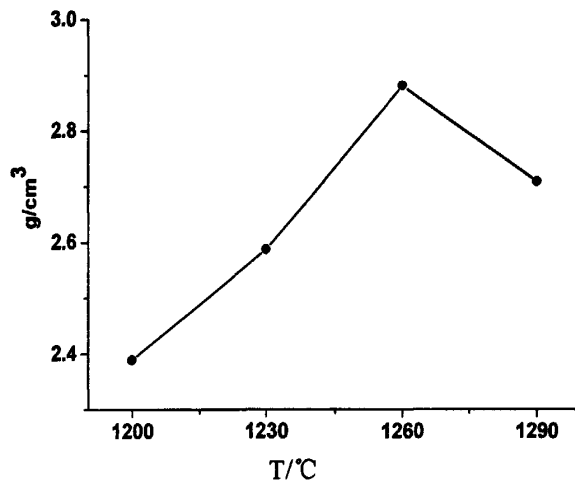


图 5-2 D4 系列样品的密度与烧结温度的关系

Fig.5-2 The relation of density and sintering temperature on D4 series samples

从图 5-2 可以看出, D4 系列样品随着烧结温度的升高, 榴石基人造岩石固化体的体积密度逐渐增大, 孔隙率降低, 体积密度达到最大值后略有减小。从 1200°C 到 1260°C 的升温过程中, 固化体密度明显增加, 榴石基人造岩石固化体随着温度的升高, 颗粒间距离缩小, 传质过程明显加快, 伴随着晶界的形成, 晶粒逐渐长大, 固化体开始烧结并发生致密化, 固化体内部颗粒堆积

已经趋于恒定, 形成紧密的堆积结构; 在 1260℃ 时, 体积密度达到最大值时, 继续升高温度到 1290℃, 发现体积密度有一定降低, 说明烧结温度过高, 开口气孔率增大, 固化体过烧。D4 样品的较佳烧结温度为 1260℃。

5.2.2 榴石基人造岩石的 XRD 分析

分析图 5-3 可知, 样品 C4-1、样品 C4-2 除了 CaTiSiO_5 晶相外, 还存在着 CaTiO_3 、 SiO_2 和 UO_2 的晶相, 说明在 1200℃、1230℃ 进行榴石基人造岩石固化体的烧结温度过低, 反应不完全。比较样品 C4-1 和样品 C4-2 衍射峰强度可知, 随着温度的升高, CaTiO_3 和 SiO_2 的衍射峰强度逐渐减低, 这是因为两者烧结合成了 CaTiSiO_5 , UO_2 的衍射峰强度也逐渐减低, 这是由于 UO_2 被新生成的 CaTiSiO_5 所固化。样品 C4-3、样品 C4-4 的晶相全是 CaTiSiO_5 , 且衍射峰强度较强, 没有发现其他物相, 比较样品 C4-3 和样品 C4-4 的衍射峰强度发现, 两者的物相、衍射峰强度几乎一致, 说明样品 C4-3 和样品 C4-4 得榴石基人造岩石固化体都烧结良好。考虑到温度过高会导致固化体稳定性降低, 所以, C4 系列的掺铀榴石基人造岩石固化体样品的较佳烧结温度为 1260℃。

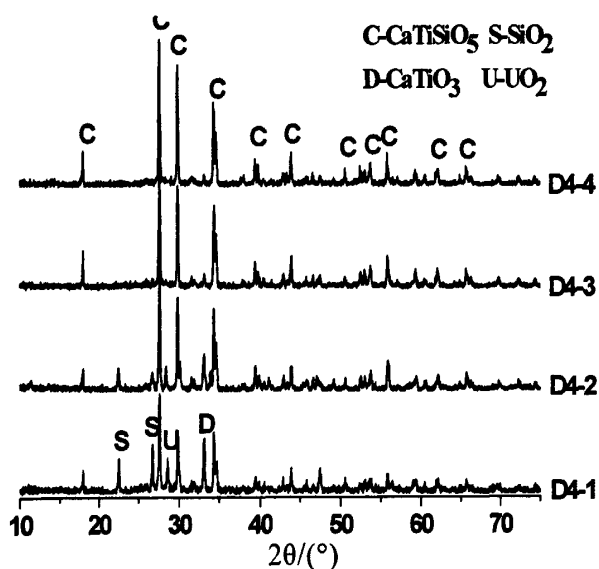


图 5-3 C4-1 至 C4-4 样品 XRD 图谱

Fig. 5-3 The XRD patterns of sample C4-1-C4-4

分析图 5-4 可知, 样品 D4-1、样品 D4-2 的主晶相为 CaTiSiO_5 , 除此之外还有少量的 CaTiO_3 、 SiO_2 和 UO_2 晶相存在, 说明榴石基人造岩石固化体

在 1200℃、1230℃ 烧结温度过低，反应不完全。比较样品 D4-1 和样品 D4-2 衍射峰强度可知，随着温度的升高， CaTiO_3 和 SiO_2 因为烧结合成了 CaTiSiO_5 ，所以两者衍射峰强度逐渐减低， UO_2 也被新生成的 CaTiSiO_5 所固化，其衍射峰强度也有所减低。样品 D4-3、样品 D4-4 的晶相全是 CaTiSiO_5 ，且衍射峰强度较强，没有发现其他物相，比较样品 D4-3 和样品 D4-4 的衍射峰强度发现，两者的物相、衍射峰强度几乎一致，说明样品 D4-3 和样品 D4-4 得榍石基人造岩石固化体都烧结良好。考虑到温度过高会导致固化体稳定性降低，所以，D4 系列的掺铀榍石基人造岩石固化体样品的较佳烧结温度为 1260℃。

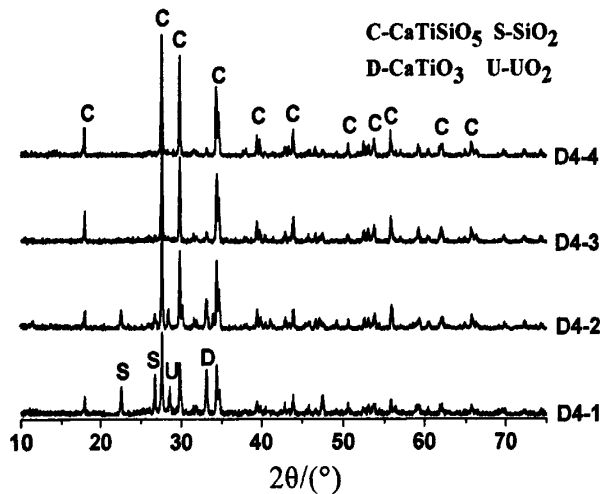


图 5-4 D4-1 至 D4-4 样品 XRD 图谱

Fig. 5-4 The XRD patterns of sample D4-1-D4-4

5.3 榍石基人造岩石的 SEM 分析

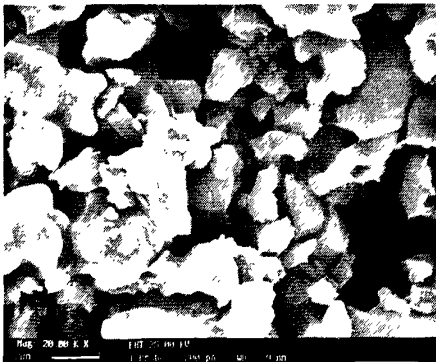


图 5-5 C4-3 样品的 SEM 图

Fig. 5-5 The SEM picture of sample C4-3

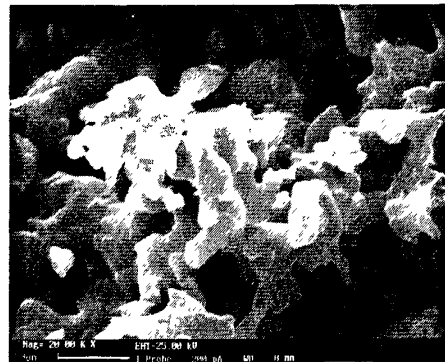


图 5-6 C4-4 样品 SEM 图

Fig. 5-6 The SEM picture of sample C4-4

分析图 5-5、图 5-6 可知, 样品 C4-3 以晶相为主, 平均晶粒尺寸为 $2\mu\text{m}$, 晶粒发育良好, 晶界清晰, 没有出现明显玻璃相。样品 C4-4 和样品 C4-3 比较, 晶粒棱角开始熔化, 晶界趋于模糊。比较图 5-5、图 5-6 可知, 样品 C4-4 合成温度 1290°C 稍微过高, 这与 XRD 的分析结果是一样的, 配方 C 的最佳合成温度为 1260°C 。



图 5-7 D4-3 样品的 SEM 图

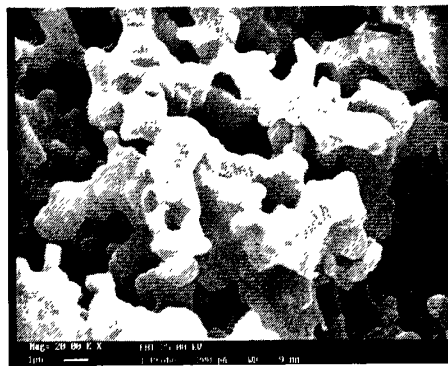


图 5-8 D4-4 样品 SEM 图

Fig. 5-7 The SEM picture of sample D4-3 Fig. 5-8 The SEM picture of sample D4-4

分析图 5-7、图 5-8 可知, 样品 D4-3 以晶相为主, 晶粒发育良好, 晶界清晰, 没有出现明显玻璃相, 平均晶粒尺寸为 $2\mu\text{m}$ 。样品 D4-4 和样品 C4-3 比较, 晶粒棱角开始熔化, 晶界趋于模糊。比较图 5-7、图 5-8 可知, 样品 D4-4 合成温度 1290°C 稍微过高, 这与 XRD 的分析结果是一样的, 配方 D 的最佳合成温度为 1260°C 。

5.4 小结

(1) C4 配方和 D4 配方的榴石基人造岩石固化体的较佳烧结温度均为 1260°C , C4 样品的最大密度为 3.125 g/cm^3 , D4 样品的最大密度为 2.881 g/cm^3 。

(2) 掺铀榴石基人造岩石固化体的晶相是榴石, 铀固溶在榴石固化体中, 与合成实验结果一致。

(3) 烧结状况较好的固化体 C4-3、D4-3 内部以晶相为主, 晶粒大小均匀, 平均晶粒尺寸为 $2\mu\text{m}$, 晶粒晶界明显, 无明显玻璃相。

6 掺铀榴石固化体抗浸出性能的研究

废物固化体中的放射性核素，在处置环境中主要要经受两类性质不同的变化。其一是自身随时间推移的衰减过程，即自身蜕变；其二是与处置环境介质的相互作用，其中包括与地下水和地质介质的相互作用，相互作用的结果是核素的浸出、迁移和滞留。浸出行为的研究主要是解决处于处置状态中的废物固化体中放射性核素与地下水的相互作用，即浸出行为问题。通过浸出行为的研究，基本上可以定量的描述，固化体中放射性核素与地下水相互作用下的浸出速度及浸出时间的变化关系，浸出分数、累计浸出分数的大小及其随时间变化的趋势等。HLW 固化体的化学稳定性主要是指其抗浸出性能，因为处置于地质库中的 HLW 固化体，其放射核素进入生物圈的最可能途径是被地下水浸出并由地下水输送到人类生活环境。因此，HLW 固化体抗地下水浸出性能的优劣是评价其安全性的重要指标。根据现有的条件，本实验主要依据 GB7023-86 的标准方法对所制备固化体进行了浸出性能研究。

6.1 实验

6.1.1 样品制备

根据前面的研究，将最佳的样品 C4-3 和样品 D4-3 各自烧结 2 个，然后进行如下处理：

(1) 将 4 个固化体样品在去离子水中超声波洗涤 3 次，每次换水，每次 3-5 分钟；

(2) 将 4 个固化体样品在无水乙醇中超声波洗涤 3 次，每次换无水乙醇，每次 3-5 分钟；

(3) 110℃烘箱中，干燥，恒重，置于干燥器中待用。

6.1.2 实验方法

6.1.1.1 容器准备

浸出容器为聚乙烯制成的带有双层盖的 250mL 圆柱形瓶。容器准备按以下步骤进行：

(1) 容器和盖用去离子水刷洗数次；

(2) 容器和盖在 6mol/LHNO₃ 中浸泡 1 小时；

- (3)去离子水刷洗容器和盖数次;
- (4)容器和盖在 90℃去离子水中浸泡 1 小时以上;
- (5)容器内加入 90%容积的去离子水, 加盖密封, 在 90℃± 2℃烘箱内放置 16 小时以上;
- (6)取出容器, 冷却到室温;
- (7)开启容器, 取适量水样测 pH 值;
- (8)重复 4~8 操作, 直至 pH 值达到 5.0~7.0;
- (9)容器和盖在 90℃烘箱中干燥 16 小时以上;
- (10)取出容器, 加盖密封后保存于洁净环境中备用。

6.1.1.2 实验方法

根据放射性废物固化体长期浸出试验(GB7023-86)规定, 将实验样品用尼龙丝悬挂于容器中, 加入浸出剂体积与样品几何表面积比值为 10~15cm, 在各方向上至少被 1cm 厚的浸出剂包围。每个浸出周期内将容器盖严, 使浸出剂因外界条件引起的损失小于初始体积的 10%, 在规定温度下进行浸出试验(见图 1)。从开始浸出试验的第 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42 天后更换浸出剂, 同时从浸出容器中取出试验样品, 将其立即转移到放有新鲜浸出液的另一容器中, 在样品转移时不予干燥, 样品转移后立即进行浸出液的 PH 值和电导率测量, 原浸出容器盖严以备分析使用。最后将浸出液酸化后进行核素含量测定。

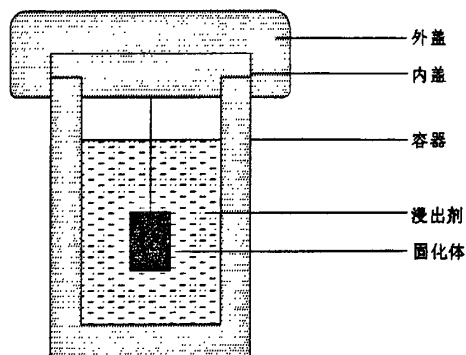


图 6-1 MCC-1 浸出试验装置图

Fig. 6-1 The equipment picture of MCC-1 leaching experience

6.1.3 浸出液分析

采用激光铀分析仪(WGJ-III 型, 杭州产)和 GB6768-86 水中微量铀激

光荧光法, 测定浸出液和空白试验中总铀含量。除空白样品外, 其他样品中总铀含量的精密度为 $\leq \pm 6\%$, 测定下限为 $0.01 \mu\text{g/L}$ 。刻度方法为标准铀加入法(即内标法)刻度。

6.1.4 浸出率的计算方法

浸出的试验结果以该组分的浸出率、累计浸出分数及元素归一化浸出率表示表示, 公式如下:

$$R_n^i = \frac{a_n^i / A_0^i}{F / V \cdot t_n} \quad (6-1)$$

$$P_n^i = \frac{\sum a_n^i / A_0^i}{F / V} \quad (6-2)$$

$$LR_i = \frac{C_i \cdot M}{F \cdot f_i \cdot t_n} \quad (6-3)$$

式中: R_n^i ——在第 n 浸出周期中第 i 组分的浸出率, cm/d ;

a_n^i ——在第 n 浸出周期中浸出的第 i 组分的活度(Bq)或质量(g);

A_n^i ——在浸出实验样品中第 i 组分的初始活度(Bq)或质量(g);

F ——样品与浸出剂接触的几何表面积, cm^2 ;

V ——样品的体积, cm^3 ;

t_n ——第 n 浸出周期的持续天数, d;

P_n^i ——在时间 t 时第 i 组分的累计浸出分数, cm;

t ——累计的浸出天数, d; $t = \sum t_n$;

LR_i ——样品中元素 i 的归一化浸出率, $\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}$;

C_i ——浸出液中元素 i 的浓度, g/m^3 ;

M ——浸出液的体积, m^3 ;

f_i ——样品中元素 i 所占的质量分数;

6.2 结果分析与讨论

6.2.1 浸出率及累计浸出分数

表 6-2 和表 6-3 为铀元素在榴石基人造岩石固化体中的浸出率和累计浸出分数。从表中可看出, 按配方所制备榴石基人造岩石固化体浸出率和浸出分数均较低, 说明固化体具有较好的抗浸出性能, 样品 C4、D4 四组人造

岩石固化体样品随着时间的增加, 浸出率在开始阶段迅速降低, 在第 28 天的时候逐渐缓慢, 然后基本趋于稳定。累计浸出分数随着浸出时间的增加, 浸出分数逐渐增大, C4、D4 四个样品第 42 天的浸出率分别为 $0.72 \times 10^{-7} \text{cm/d}$ 、 $0.66 \times 10^{-7} \text{cm/d}$ 、 $0.87 \times 10^{-7} \text{cm/d}$ 和 $1.00 \times 10^{-7} \text{cm/d}$, 累计浸出分数分别为 $7.4 \times 10^{-6} \text{cm/d}$ 、 $8.4 \times 10^{-6} \text{cm/d}$ 、 $8.9 \times 10^{-6} \text{cm/d}$ 和 $9.9 \times 10^{-6} \text{cm/d}$ 。其浸出率和累计浸出分数均很低, 说明制备固化体整体的稳定性较好。

表 6-2 固化体中铀元素浸出率
Tab. 6-2 The leaching rate of U in Synroc

浸出天数/d	各固化体样品 U 的浸出率 ($\times 10^{-7} \text{cm/d}$)			
	C4		D4	
1	7.07	7.15	8.04	8.03
3	4.96	6.19	6.49	6.11
7	3.72	4.34	4.38	5.15
10	2.87	3.36	2.98	4.01
14	2.14	2.25	2.47	2.68
21	1.46	1.34	1.87	2.01
28	0.73	0.67	0.89	1.02
35	0.72	0.66	0.88	1.01
42	0.72	0.66	0.87	1.00

表 6-3 固化体中 U 元素的累计浸出分数
Tab. 6-3 The accumulates leaching fraction of U in Synroc

浸出天数/d	U 元素的累计浸出分数 ($\times 10^{-6} \text{cm/d}$)			
	C4		D4	
1	0.7	0.7	0.8	0.8
3	1.7	1.9	2.1	2.0
7	3.2	3.8	3.9	4.1
10	4.0	4.8	4.8	5.3
14	4.9	5.8	5.8	6.4
21	5.9	6.7	7.1	7.8
28	6.4	7.2	7.7	8.5
35	6.9	7.9	8.3	9.2
42	7.4	8.4	8.9	9.9

6.2.2 元素归一化浸出率

表 6-4 为晶格固化体中铀元素的元素归一化浸出率数据。从表中可看出, 各固化体样品中的元素归一化浸出率均较低, 说明固化体整体化学稳定。

元素归一化浸出率随浸出时间增加，固化体铀元素的浸出率逐渐减小，在 28 天基本达到平衡状态。第 42 天的元素归一化浸出率均小于 $2.14 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ ，均低于高放废液玻璃固化体的浸出标准。

表 6-4 固化体中 U 元素归一化浸出率

Tab.6-4 The unitary leaching rate of U in Synroc

浸出天数/d	U 元素归一化浸出率 ($\times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)			
	C4		D4	
1	21.04	21.41	14.80	15.29
3	13.28	18.55	11.94	11.25
7	10.68	12.98	8.06	9.48
10	8.53	10.06	5.48	7.65
14	6.37	7.63	4.54	4.94
21	4.34	4.02	1.73	1.89
28	2.17	2.02	1.65	1.87
35	2.14	1.99	1.62	1.85
42	2.14	1.98	1.61	1.85

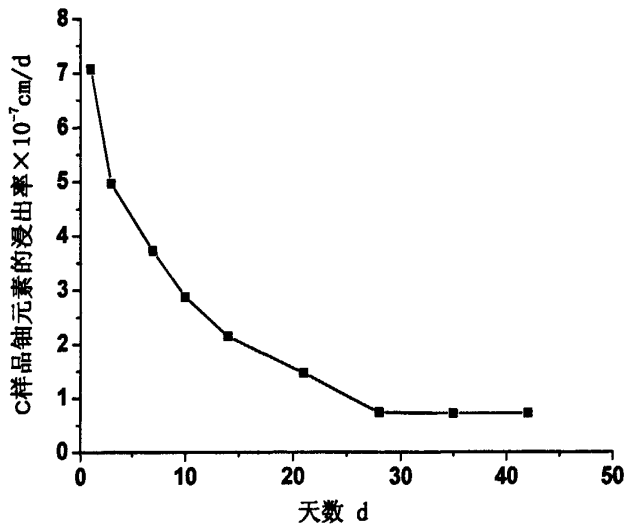


图 6-2 固化体 C 样品 U 元素浸出率

Fig. 6-2 The leaching rate of U in Synroc sample of C

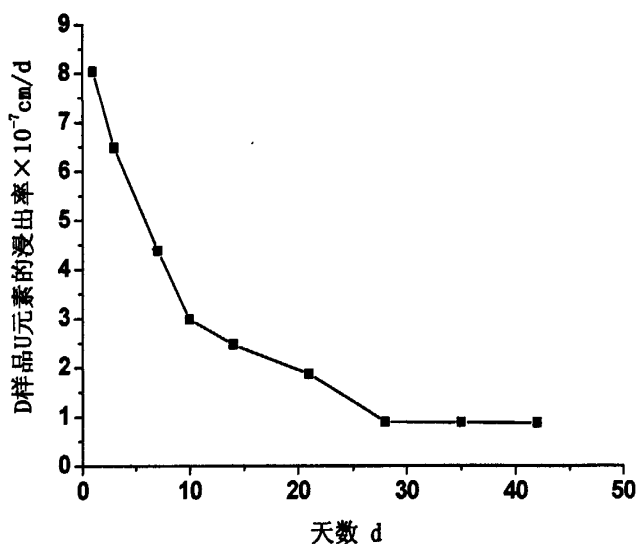


图 6-2 固化体 D 样品 U 元素浸出率

Fig. 6-2 The leaching rate of U in Synroc sample of D

图 6-2、图 6-3 分别为样品 C 和样品 D 中铀元素浸出率随时间变化曲线。由图 6-2 和图 6-3 可知，在浸泡开始阶段，两配方样品中的铀元素的浸出率较高，之后都随着时间的增加逐渐下降，在达到 28 天以后，浸出率逐步趋于稳定。造成这种情况的原因有三种：（1）固化体可能存在少量玻璃相，受到侵蚀而溶解，其中的铀元素浸出到溶液中，使浸出率较高；（2）有些铀元素没有被固化体晶格所固溶，而是存在于固化体晶界，其在浸出液的侵蚀作用下浸出，也可能使浸出率在初始阶段较高；（3）在制备固化体样品过程中在固化体表面存在少量固化体粉尘，由于粉尘的比表面积很大，在浸出初始阶段铀元素的浸出量较高。比较样品 C 和样品 D 的浸出率可以看出样品 C 中铀的浸出率略低于样品 D 中铀的浸出率。

6.3 小结

(1) 所制备的掺铀硼石基人造岩石固化体的抗浸出性能良好，第 42 天浸出率小于 $1.0 \times 10^{-7} \text{cm/d}$ ，累计浸出分数小于 $1 \times 10^{-5} \text{cm/d}$ ，元素归一化浸出率小于 $2.2 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ ，浸出各项指标均玻璃固化体低 1~2 个量级，适于作为包含铀等锕系核素的固化基材；

(2) 铀元素的浸出率和归一化浸出率随浸泡时间的增加显著下降，在第 42 天基本达到平衡。

结 论

采用铈、铀模拟四价锕系元素,以碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅等为原料,引入 Al^{3+} 作价态补偿,通过固相反应制备掺铈和掺铀锆石基人造岩石固化体,研究了固化体的制备、铈和铀在锆石基人造岩石中的固溶规律、掺铀组合矿物固化体的化学稳定性等。主要结论如下:

(1) 以 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 SiO_2 等为原料,通过高温固相反应,在相对较低温度下制备了锆石基人造岩石固化体,同时对掺入的 Ce、U 进行了有效的固溶,实现了锆石基人造岩石固化模拟四价锕系核素的设想。

(2) 锆石基人造岩石能够对铈较好的固溶,引入 Al^{3+} 进行电价补偿, $CaTiSiO_5$ 较好地固溶 Ce,其最大固溶量为 12.61%,形成固溶体的化学式为 $Ca_{(1-x)}Ce_xTi_{(1-2x)}Al_{2x}SiO_5$ 。没有电价补偿时,Ce 固溶在 $CaTiSiO_5$ 中形成 $Ca_{(1-2x)}Ce_xTiSiO_5$ 固溶体,Ce 的最大固溶量为 10.98%。合成掺 Ce 锆石固溶体的较佳温度为 $1260^\circ C$ 。

(3) 锆石基人造岩石能够对铀进行固溶,引入 Al^{3+} 进行电价补偿,U 固溶在 $CaTiSiO_5$ 中形成 $Ca_{(1-2x)}U_xTiSiO_5$ 固溶体,U 的最大固溶量为 8.51%。没有电价补偿时,U 固溶在 $CaTiSiO_5$ 中形成 $Ca_{(1-2x)}U_xTiSiO_5$ 固溶体,U 的最大固溶量为 5.98%。合成掺 U 锆石固溶体的较佳温度为 $1240^\circ C$ 。

(4) 掺铀锆石基人造岩石固化体烧结良好,C4 配方和 D4 配方的锆石基人造岩石固化体的较佳烧结温度均为 $1260^\circ C$,C4 样品的最大密度为 $3.125 g/cm^3$,D4 样品的最大密度为 $2.881 g/cm^3$ 。

(5) 掺铀锆石基人造岩石固化体的抗浸出性能优异,其浸出率、浸出分数和归一化浸出率均较低,浸出各项指标均比玻璃固化体低 1~2 个量级,是固溶四价锕系核素理想的固化基材。

(6) 掺铀锆石基人造岩石中铀元素的浸出率和归一化浸出率随着浸泡时间的增加逐渐下降,28 天趋于稳定并维持在较低水平,28 天的浸出率、归一化浸出率均低于 $2.0 \times 10^{-7} cm/d$ 、 $2.2 \times 10^{-3} g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ 。

致 谢

近三年的研究生生活已接近尾声，在西南科技大学七年的求学之路也将告一段落。一路走来，既有成功的喜悦，也有失败的苦涩，但始终没有缺少的是老师、同学和朋友的帮助和鼓励，在此谨向所有关心过我、帮助过我的人表示最诚挚的谢意。

首先我要衷心的感谢我的导师滕元成教授，一直以来，滕老师广博的知识、严谨的治学态度和对科学研究锲而不舍的精神深深的影响着我。滕老师一直在学业和生活上无微不至的关心我，从基础课程选择、课题研究、论文发表到毕业论文的撰写等各个方面都给予我悉心的指导和孜孜不倦的教诲，我所取得的每一点进步和成绩无不凝聚着导师的心血。在此，我谨向尊敬的导师表示诚挚的敬意和衷心的感谢。

感谢任雪潭老师、李玉香老师、吴浪老师、刘敏老师和李惠琴老师给予的帮助和支持。

感谢黄俊俊、桂成梅师妹、宋子健师弟、周飞师弟、宫淼淼师妹在实验过程中给予作者的帮助

特别感谢我的父母和曾丽文对我始终如一的无私关怀与支持。

谨向在百忙之中抽出时间审阅论文和参加答辩的各位老师表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] 罗上庚.放射性废物概论[M].北京:原子能出版社,2003. 1-313.
- [2] 何赣溪.放射性废物概述[J].工科物理,1998.8(6):7-10.
- [3] 罗上庚.核废物的安全和环境影响[J].安全与环境学报,2001,1(2):16-20.
- [4] 朱永贍.核能发展与核废物安全处置[J].世界科技研究与发展,1999,20(5):38-41.
- [5] I.W.Donald, B.L.Metcalf, R.N.J.Taylor. Review: The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses [J]. J Mater Sci,1997,32 (22): 5851-5887.
- [6] R.C.Ewing. Nuclear waste forms for actinides [J].National Academy Sci Colloquium, 1999, 3 (3) : 3432-3439.
- [7] 王驹,徐国庆.中国高放废物深地质处置研究[A].北京:辐射环境管理国际讨论会[C].1997.9.
- [8] 罗上庚.玻璃固化国际现状及发展前景[J].硅酸盐通报,2003(1):42-48.
- [9] 赵显龙.人造岩石固化模拟 ^{90}Sr , ^{137}Cs 核素废物研究[D].北京:中国原子能科学研究院, 2005.11.
- [10] 刘平辉,管太阳,王勇,黄国夫,余运祥.陆地中低放核废物地质处置的发展与现状[J].华东地质学院学报,2000,23(3):229-234.
- [11] 沈珍瑶.高放废物的处理处置方法[J].辐射防护通讯,2002,22(1):37-39.
- [12] 王驹.论我国高放核废物深地质处置[J].中国地质,1998,7:33-35.
- [13] 郭永海,王驹,金远新.世界高放废物地质处置库选址研究概况及国内进展[J].地学前沿, 2001, 8(2):327-332 .
- [14] B.E.Burakov, E.B.Anderson, V.S.Rovsha, et al.Synthesis of Zircon for Immobilization of Actinides [A]. MarplyWM, KenchtDA, Eds. Scientific Basis for Nuclear Waste Managements XIX[C].Pittsburgh, PA, 1996.33-40.
- [15] D.E.Day, Z.Wu, C.S.Ray, et al. Chemical Durable Iron Phosphate Glass Wasteforms[J]. J Non Cryst Solids,1998,241(1):1-12.
- [16] 车春霞,滕元成,桂强.放射性废物固化处理的研究及应用现状[J].材料导报,2006,20(2):94-97.
- [17] P. Trocellier. Chemical Durability of High Level Uuclear Waste Forms [J]. Ann. Chin.

- Sci. Mat, 2001, 26(2):113-130.
- [18] S.E.Kesson, A.E.Ringwood. Safe Dispose of Spent Nuclear Fuel [J]. Waste Management, 1983, 4(2):159-164.
- [19] 李寿彤.高放废物的嬗变处置与不产生长寿命高放废物的先进核能系统[J].核科学与工程,1996,16(3):269-284 .
- [20] Nuclear Methods for Transmutation of Nuclear Waste,Problems, Perspectives, Cooperative Research, Eds: Mikhail Kh Khankhasayev Has SPendl Zhant B Kurmanoy Proceedings of the International Workshop, Bubna, Russia, 1996.
- [21] 罗上庚.回归自然—人造岩石固化放射性废物[J].自然杂志,1998,20(2):87-90.
- [22] 王濮,潘兆槽,翁玲宝.系统矿物学(上册)[M].北京:地质出版社,1982.52-57.
- [23] F.A.Mampton, R.Ray. Hydrothermal Stability Studies of the Zircon-thorite Group [J]. Geochimical Cosmochimical Acta, 1961.21:217-220.
- [24] G.J.Mc.Carthy, W.B.White, D.E.Pfarertsch. Nuclear Waste Monazites, Ideal Actinide Host for Geological Disposal [J]. Mater.Res.Soc.Bull. 1978(13):1239-1246.
- [25] B.E.Scheet, D.K.Agrawal, E.Breval, et al. Sodium Zirconium Phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization: A Review [J]. Waste Manage, 1994, 14(6):489-497.
- [26] S.S.Shoup, C.E.Bamberger, R.G.Haire.Novel Plutonium Titanate Compounds and Solid Solutions $\text{Pu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Relevance to Nuclear Waste Disposal[J]. J.Am.Ceram.Soc, 1996, 79(6):1489-1496.
- [27] I.Hayakawa, H.Kamizono. Durability of a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Waste Form Containing Amounts of Simulated HLW Elements [J]. Nucl.Mater, 1993(202):163.
- [28] E.R.Vance. Synroc: A Suitable Waste Form for Actinides [J]. Mater Res Soc Bull,1994,19(2):28-35.
- [29] 周时光.用稳定矿物晶格固化放射性废物的探讨[A].全国矿业技术发展及其应用论文集[C].西安: 陕西人民教育出版社,2001.247-249.
- [30] F.Poitrasson, J.M.Hanchar, Urs.Schaltegger.The Current State and Future of Accessory Mineral Research [J].Chemical Geology,2002,191(3):3-24.
- [31] S E.Kesson, A E.Ringwood. Safe Dispose of Spent Nuclear Fuel[J]. Waste Management, 1983,4(2):159-164.
- [32] 罗上庚. 放射性废物概论[M].北京:原子能出版社,2003. 1-313.
- [33] L S. Katherine. In situ studies of ion irradiated zirconolite, pyrochlore

- andperovskite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 259(1):36-52.
- [34] J.B.Dawson, P.G.Hill, P.D.Kinny. Mineral chemistry of a Zircon-bearing, Composite, Veined and Metasomatised Upper-mantle Peridotite Xenolith from Kimberlite[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2001(140): 720-733.
- [35] R.W.Cheary, A.A.Coelho. A Site Occupancy Analysis of Zirconolite $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ [J]. *Phys Chem Minerals*, 1997(24):447-454 .
- [36] 罗上庚. 核废物的安全和环境影响[J]. *安全与环境学报*, 2001, 1(2):16-21.
- [37] Thierry Advocat, Florence Bart, et al. Titanate-based Ceramics for Separated Long-lived Radionuclides [J]. *C. R. Chimie*, 2004(7):1165-1172.
- [38] 滕元成, 卢忠远, 赖振宇, 等. 富钙钛锆石的合成[J]. *武汉理工大学学报*, 2004(10):73-79.
- [39] E R.Vance, C.J.Balla, R.A.Day, K.L.Smith, M.G.Blackford, B.D.Begga, P.J.Angela. Actinide and rare earth incorporation into zirconolite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 213:406-409.
- [40] 朱鑫璋, 罗上庚, 汤宝龙, 等. 富烧绿石人造岩石和锆英石固化模拟钢系废物研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2000. 7-128.
- [41] Zeng Chongsheng, Teng Yuancheng, li Yuxiang, Lai Zhenyu, Dou Tianjun, Liu Min. Study on sphene synroc solidification of NEODYMIUM[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(3):470-475.
- [42] 滕元成, 曾冲盛, 任雪潭, 等. 钕在榍石固溶体中固溶量的研究. *原子能科学技术* 2009, 43(2):138-143.
- [43] 曾冲盛, 滕元成, 齐晓敏, 等. 合成榍石的研究现状[J]. *中国粉体* 2008, 75(4):51-55.
- [44] 徐会杰, 李玉香, 滕元成, 等. 钕在钙钛锆石和榍石组合矿物固化机制的研究[J]. *原子能科学技术*
- [45] Y.Zhang, K.P.Hart, W.L.Bourcier, et al. Kinetics of uranium release from Synroc phases [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 289(3):254-262.
- [46] P I.Jonathan, M S.Denis, B P.McGrail, et al. Dissolution kinetics of pyrochlore ceramics for the disposition of plutonium [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(1):39-53.
- [47] 张传智, 张宝善. 高放废液合成岩石固化研究[J]. *辐射防护*, 1997, 17(6):417-426.
- [48] E.R.Vance, C.J.Ball, M.G.Blackford, et al. Interface phenomena in synroc, a titanate-based nuclear waste ceramic [J]. *Materials Science Monographs*, 1995,

81:431-439.

- [49] O.P.Shrivastava, Rashmi Srivastava.Synthesis, characterization and leach rate study of polycrystalline calcium strontium titanate ceramic powder[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2002, 45(1):103-106.
- [50] <http://www.uwgb.edu/dutchs/PETROLOGY/Titanite%20Structure.HTM>,2005.10.5.
- [51] J A.Speer ,G.V.Gibbs .The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO_4 , and the domain textures of natural titanites [J].American Mineralogist, 1976.61:238-247.
- [52] G R.Lumpkin. Alpha-decay Damage and Aqueous Durability of Actinide Host Phase in Natural Systems [J].Journal of Nuclear Materials, 2001(289):136-166.
- [53] 曾冲盛,滕元成,齐晓敏,等.高温固相反应合成榍石的工艺研究[J].辐射防护 2008,28(3):145-149 .
- [54] M.Muthuraman, K.C.Patil. Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphene, CaTiSiO_5 : a comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes [J]. Mater Res Bull, 1998, 33(4): 655-661.
- [55] R.C.Ewing, R.F.Haaker, W.Lutze. In Scientific Basis for Nuclear Waste Management V [M].ed. Lutze, W. (Materials Research Soc., Pittsburgh), 1982: 389-397.
- [56] B.J.A.Willigers, J.A.Baker, E.J.Krogstad,et al. Precise and accurate in situ Pb-Pb dating of apatite, monazite, and sphene by laser ablation multiple-collector ICP-MS. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(6): 1051-1066.
- [57] 何涌.高放废液玻璃固化体和矿物固化体性质的比较[J].辐射防护,2001,1(21):43-47.
- [58] 李俊杰.黑东部花岗岩类中副矿物锆石、磷灰石、榍石的初步研究[J].地质与资源,2005,14(2):102-107.
- [59] 祝向平,秦善,刘景,等.榍石的高压结构的研究.矿物岩石.2006.9(26):6-11.
- [60] 罗上庚,杨建文,朱鑫璋.人造岩石固化包容锕系核素废物[J].化学学报,2000, 58(12): 1608-1614.
- [61] B.Glorieux, M.Matecki, F.Fayon, et al. Study of Lanthanum or Thophosphates Polymorphism, in view of Actinide Conditioning [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004(326):156-162.
- [62] 朱鑫璋,罗上庚,汪德熙.锕系元素的人造岩石固化[J].核科学与工程, 1997,17(2):173-178.
- [63] 朱鑫璋,罗上庚,汤宝龙等.富钙钛锆石型人造岩石固化模拟锕系废物研究 [J].核

科学与工程,1999,6(19):182-186.

- [64] R.W.Cheary, A.A.Coelho. A Site Occupancy Analysis of Zirconolite $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ [J]. *Phys Chem Minerals*,1997(24):447-454 .
- [65] E .R.Vance, R G.Lumpkin, M L.Cater, et al. Incorporation of Uranium in Zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*,1999,85(7):1853-1859.
- [66] K.B.Helean, A.Navrotsky, E.R.Vance, et al. Enthalpies of formation of Ce~pyrochlore, $\text{Ca}_{0.93}\text{Ce}_{1.00}\text{Ti}_{2.035}\text{O}_{7.00}$, U-pyrochlore, $\text{Ca}_{1.46}\text{U}^{4+}_{0.23}\text{U}^{6+}_{0.46}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{7.00}$ and Gd~pyrochlore, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: three materials relevant to the proposed waste form for excess weapons plutonium [J]. *Journal of Nuclear Materials*,2002(303):226-239.
- [67] B.D.Begg, E.R.Vance, S.D.Conradson. The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite [J].*Journal of Alloys and Compounds*, 1998 (271): 221-226.
- [68] T. Advocat, F. Bart, et al. Titanate-based Ceramics for Separated Long-lived Radionuclides [J]. *C. R. Chimie*, 2004(7):1165-1172.
- [69] N.K. Kulkarni, S.Sampath, V.Venugopal. Studies on Stabilised Zirconia as Host Phase for the Fixation of Actinides, Rare-earths and Sodium [J]. *Ceramics International*,2001(27):839-846.
- [70] 宋世谟,庄公惠,王正烈.物理化学[M].第三版.北京:高等教育出版社,1992.51.
- [71] R .L.Putnam. Formation energetics of ceramic waste materials for the disposal of surplus weapons plutonium [D].Candidacy:Princeton University, 1999.233-249.
- [72] D. xirouchakis,S. Fritsch,R L.Putnam, et al. Thermochemistry and the enthalpy of formation of synthetic end-member (CaTiSiO_5) titanite [J].*American Mineralogist*,1997(82):754-759.
- [73] 罗各风.结晶学导论 [M] .北京:地质出版社,1985. 152-193.
- [74] 赵阳,吴尊男,关志仙, 等. TiN 粉末的制取[J]. *稀有金属*, 1985,2:11-15

攻读硕士学位期间发表的学术论文及研究成果

发表论文:

- [1] 赵伟,滕元成,曾冲盛,崔春龙,黄俊俊. 固相反应合成锆英石[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10):64-68.
- [2] 赵伟,滕元成,李玉香,任雪潭,黄俊俊. 铈在榍石基人造岩石中固溶量的研究[J]. 原子能科学技术. (录用待刊)
- [3] 滕元成,赵伟,李玉香,任雪潭,黄俊俊. 榍石固溶铈的研究[J]. 硅酸盐学报(审稿中)

学术交流:

参加中国核学会 2009 年学术年会, 2009 年 11 月 14 日-21 日, 北京。

基金项目:

西南科技大学研究生创新基金项目 (No.09ycjj13): 榍石固溶铈的研究。
