

Научная статья
УДК 546.831.4:546.655.4:546.284-31:54.31:53.091:53.096
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.004

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Владимир Юрьевич Виноградов¹, Александр Михайлович Калинин²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*vinogradov-vu@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-5778>*

²*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Аннотация

Исследовано влияние состава исходной шихты и температуры прокаливания механоактивированной смеси оксидов кремния, циркония и церия на синтез твердых растворов в композициях $\text{SiO}_2\text{-xZrO}_2\text{-0,1CeO}_2$ ($x = 0,9\text{--}1,2$). Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g. Полученные смеси прокаливались в интервале температур 1200–1400 °С течение 3 часов. Показано, что продуктами синтеза, по данным рентгенофазового анализа, являются Ce-содержащий циркон (ZrSiO_4), Zr-содержащий церианит и Ce-содержащий тетрагональный диоксид циркония. На основе содержания указанных фаз в прокаленных образцах, рассчитанных по методу Ритвельда, рекомендованы условия синтеза, соответствующие наиболее полному вхождению церия в структуру циркона и тетрагонального ZrO_2 .

Ключевые слова:

циркон, оксид церия, твердые растворы, синтез, механоактивация

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0018.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Виноградов, В. Ю., Калинин А. М. Влияние состава шихты и температуры на синтез твердых растворов в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ с применением механоактивации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 24–28. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.004.

Original article

INFLUENCE OF MIXTURE COMPOSITION AND TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ SYSTEM USING MECHANICAL ACTIVATION

Vladimir Yu. Vinogradov¹, Alexander M. Kalinkin²

^{1,2}*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*vinogradov-vu@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-5778>*

²*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Abstract

The effect of the initial charge composition and the calcination temperature of a mechanically activated mixture of silicon, zirconium, and cerium oxides on the synthesis of solid solutions in compositions $\text{SiO}_2\text{-xZrO}_2\text{-0.1CeO}_2$ ($x = 0.9\text{--}1.2$) has been studied. Mechanical activation was carried out in a centrifugal planetary mill AGO-2 for 10 min at a centrifugal factor of 40 g. The obtained mixtures were calcined in the temperature range 1200–1400 °C for 3 h. It has been shown that according to the X-ray phase analysis the synthesis products are Ce-containing zircon, Zr-containing cerianite, and Ce-containing tetragonal zirconia. Based on the content of these phases in the calcined samples calculated by the Rietveld method, the synthesis conditions corresponding to the most complete incorporation of cerium into the structure of zircon and tetragonal ZrO_2 have been recommended.

Keywords:

zircon, cerium oxide, solid solutions, synthesis, mechanical activation

Acknowledgment:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2022-0018.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M. Influence of mixture composition and temperature on the synthesis of solid solutions in the $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system using mechanical activation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 24–28. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.004.

Циркон ZrSiO_4 (ортосиликат циркония) имеет тетрагональную структуру, элементами которой являются ZrO_8 додекаэдры и изолированные SiO_4 тетраэдры. Этот акцессорный минерал встречается в различных горных породах и служит «временным индикатором» в изотопно-геохимических исследованиях вследствие своей устойчивости и возможности аккумулировать редкие элементы [1].

Циркон применяется для получения различных керамических функциональных материалов за счет ряда уникальных свойств. В частности, он обладает очень низким коэффициентом теплопроводности ($35 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 1000°C), низким коэффициентом линейного теплового расширения ($4,5\cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), высокой химической инертностью, а также возможностью иммобилизации радиоактивных отходов [2, 3]. При изучении аккумуляции цирконом актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов Pu^{4+} ($0,96 \text{ \AA}$) и Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$) [4].

Ранее нами на основе метода получения циркона, предложенного в работе [5], твердофазным способом с применением механоактивации (МА) смеси оксида циркония и гидратированного аморфного кремнезема с добавкой оксида церия были синтезированы Се-содержащие твердые растворы на основе ZrSiO_4 в композиции $\text{SiO}_2\text{-}0,95\text{ZrO}_2\text{-}0,05\text{CeO}_2$, то есть при мольном отношении $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2$ в шихте, равном $1,00 : 0,95 : 0,05$ [6]. Показано, что при прокаливании механоактивированных смесей в интервале температур $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$ наряду с основной фазой, цирконом, включающим аккумулярованный церий, продуктом синтеза является также оксид церия (церианит). В отличие от стабильного циркона, а также диоксида циркония, церианит гораздо менее устойчив, в частности, в отношении выщелачивания в водных средах. В этой связи его содержание при получении Се-содержащих твердых растворов на основе циркона необходимо минимизировать.

Целью данной работы является изучение влияния состава исходной шихты и температуры прокаливания механоактивированного прекурсора на получение твердых растворов в композиции $\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2\text{-}0,1\text{CeO}_2$ ($x = 0,9\text{--}1,2$), а также определение условий синтеза, при которых при достаточно высоком выходе Се-содержащего циркона доля церианита может быть существенно уменьшена.

Твердофазный синтез проводили с использованием следующих реактивов: ZrO_2 (бадделейт) «ч», $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ «чда» (содержание H_2O — $15,98 \text{ мас. \%}$) и CeO_2 (куб.), полученный из 6-водного нитрата Се(III) «чда». В исходной смеси ($\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$), которую готовили взвешиванием на аналитических весах соответствующих оксидов, мольное отношение $\text{Si} : \text{Zr} : \text{Ce}$ составляло $1\times 0,1$, где $x = 0,9, 1,1$ и $1,2$. Для проведения МА смесей применяли лабораторную центробежно-планетарную мельницу АГО-2. Процесс МА проводили в течение 10 мин при центробежном факторе $40 g$, МА-смеси прокаливались в интервале температур $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ течение 3 часов. Более подробно методика эксперимента описана в статье [6]. Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku Miniflex-600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась со скоростью $2^\circ (2\theta)$ в мин. Расчет по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения дифрактометра.

В качестве примера на рис. 1 представлены рентгенограммы в области углов 2θ $25\text{--}40^\circ$ для образцов, полученных прокаливанием МА-смесей ($x = 0,9, 1,1$ и $1,2$) при 1200°C . Продуктами синтеза являются Се-содержащий циркон ZrSiO_4 (PDF № 00-006-0266), Zr-содержащий церианит CeO_2 (PDF № 00-067-0123) и Се-содержащий тетрагональный диоксид циркония $(\text{Zr,Ce})\text{O}_{2(\text{тетраг})}$ (PDF № 01-078-2956).

С ростом содержания ZrO_2 в шихте уменьшается интенсивность рефлексов церианита и увеличивается интенсивность рефлексов твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония. Кроме того, с увеличением величины x пики циркона и церианита смещаются в сторону больших значений углов 2θ , что указывает на уменьшение размера элементарной ячейки. Поскольку радиус Zr^{4+} ($0,84 \text{ \AA}$) [1] меньше радиуса Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$), это свидетельствует о снижении доли церия

в цирконе и об увеличении содержания циркония в церианите. Аналогичные тенденции наблюдаются для образцов, полученных прокаливанием при 1300 и 1400 °С. Следует отметить, что для композиции с $x = 0,9$ при терморежиме 1300 и 1400 °С $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг), по данным РФА, не образуется.

Рассчитанные по методу Ритвельда содержания циркона, церианита и $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг) в прокаленных образцах представлены на рис. 2, 3 и 4 соответственно.

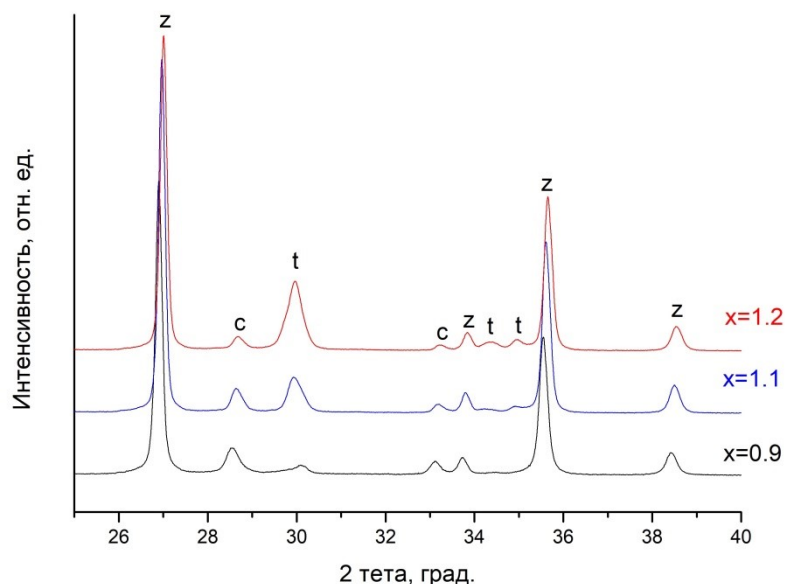


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированных смесей, прокаленных при температуре 1200 °С в течение 3 часов; x — мольное отношение ZrO_2 к SiO_2 в шихте. Обозначения фаз: z — ZrSiO_4 (циркон), PDF № 00-006-0266; c — CeO_2 (церианит), PDF № 00-067-0123; t — $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг) PDF № 01-078-2956

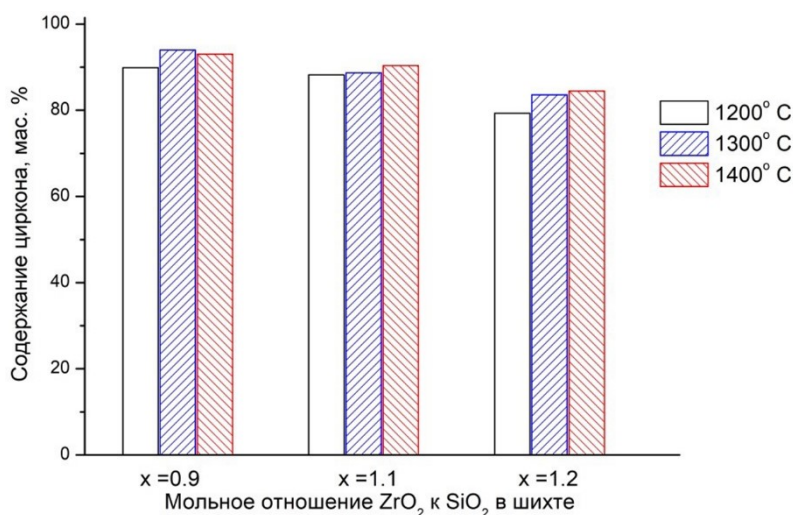


Рис. 2. Содержание циркона в образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

Результаты расчета (рис. 2–4) позволили выявить следующие закономерности. Содержание циркона в каждой из трех композиций имеет тенденцию к небольшому росту с увеличением температуры синтеза, а при фиксированной температуре с повышением доли ZrO_2 в композиции оно

несколько снижается в интервале 94–80 % (см. рис. 2). Для церианита характерно существенное уменьшение содержания с увеличением величины x для всех температур прокаливания. При x , равном 0,9, оно составляет 6–7 %, а при x , равном 1,2, — только 1,0–2,5 % (см. рис. 3). Количество Се-содержащего тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония возрастает примерно от 4 % при x , равном 0,9, до 14–18 %, при x , равном 1,2, но с увеличением температуры оно падает (см. рис. 4).

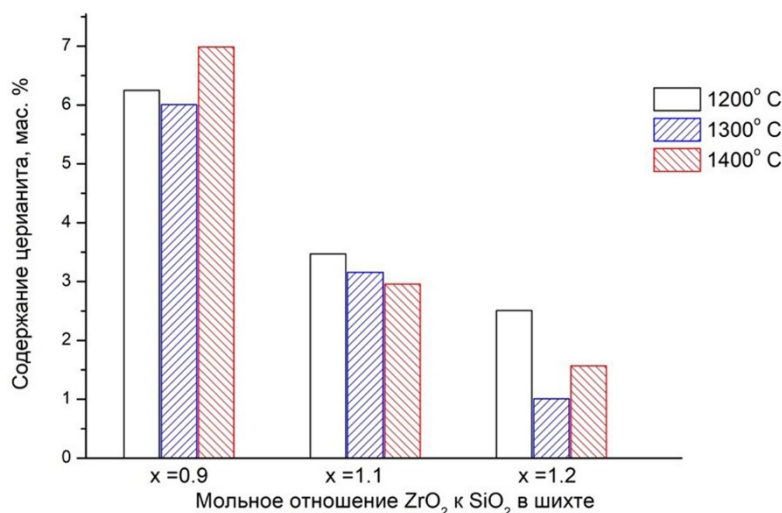


Рис. 3. Содержание церианита в образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

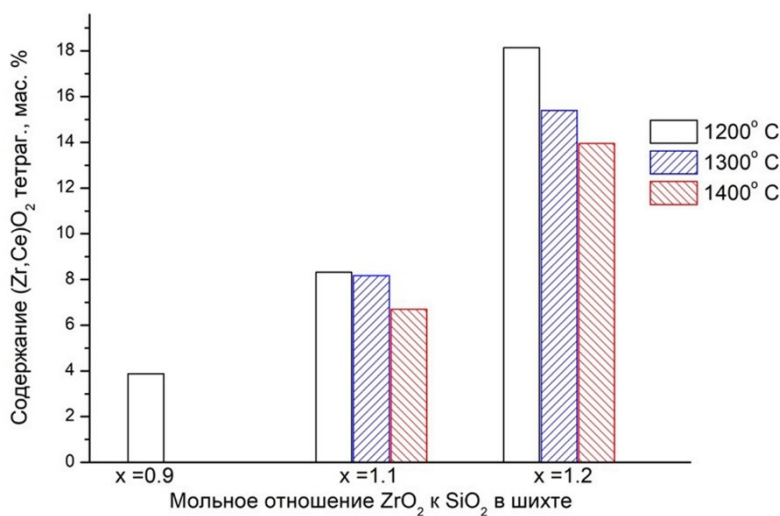


Рис. 4. Содержание $(Zr,Ce)O_2$ (тетраг.) в образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

Таким образом, наименьшее содержание церианита (~1 %) соответствует $x = 1,2$ и 1300 °C (см. рис. 3). Необходимо отметить, что поскольку диоксид циркония, как и циркон, является, по сравнению с церианитом, заметно более устойчивой фазой, то его образование при указанных условиях (~15 %, рис. 4) не должно отрицательно повлиять на иммобилизацию Се. Для проверки результатов расчетов и сделанных на их основе выводов необходимо проведение экспериментов по определению степени выщелачивания церия из синтезированных образцов.

Список источников

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. Vol. 53, No. 1. P. 1–25.
2. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder // *J. Eu. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 13. P. 113–119.
3. Dense Zircon (ZrSiO_4) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering / N. Rendtorff [et al.] // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 1793–1799.
4. Phase and Microstructural Evolutions of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System Synthesized by the Sol-gel Process / H. Tu [et al.] // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 8046–8050.
5. Влияние природы компонентов механически активированной смеси оксидов циркония и кремния на твердофазный синтез циркона / Е. Г. Аввакумов [и др.] // *ЖПХ.* 1999. Т. 72, № 9. С. 1420–1424.
6. Виноградов В. Ю., Калинин А. М., Кузнецов В. Я. Применение механоактивации для получения церийсодержащих твердых растворов на основе циркона // *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение.* Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 66–71.

References

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, Vol. 53, No. 1, pp. 1–25.
2. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, Vol. 13, pp. 113–119.
3. Rendtorff N., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E., Sakka Y. Dense Zircon (ZrSiO_4) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 2012, Vol. 38, pp. 1793–1799.
4. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Phase and Microstructural Evolutions of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System Synthesized by the Sol-gel Process. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, pp. 8046–8050.
5. Avvakumov E. G., Chizhevskaya S. V., Stoyanov E. S., Povetkina M. V., Chekmarev A. M., Shafirov V. L., Vinokurova O. B. Vliyanie prirody komponentov mekhanicheskii aktivirovannoj smesi oksidov cirkoniya i kremniya na tverdogfaznyj sintez cirkona [Influence of the Nature of Components in Mechanically Activated Mixture of Zirconium on Silicon Oxides on Solid-Phase Synthesis of Zircon]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1999, Vol. 72, No. 9, pp. 1498–1502. (In Russ.).
6. Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M., Kuznetsov V. Ya. Primenenie mekhanoaktivatsii dlya polucheniya cerijsoderzhashchih tverdyh rastvorov na osnove cirkona [Using of Mechanoactivation for Preparation of Cerium-Containing Solid Solutions Based on Zircon]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie. Vyp. 5* [Transactions Kola Science Centre. Chemistry and Materials. Series 5], 2021, Vol. 11, No. 2, pp. 66–71. (In Russ.).

Информация об авторах

В. Ю. Виноградов — аспирант, инженер-исследователь;

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

V. Yu. Vinogradov — Post Graduate Student, Research Engineer;

A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.