Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

На правах рукописи

Михайлов Дмитрий Александрович

Перспективные керамические материалы для консолидации фракционированных компонентов PAO: Cs, Sr+Ba, Ln и минорактинидов на примере катионов-имитаторов

Специальность 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор кафедры химии твёрдого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского Орлова Альбина Ивановна

Нижний Новгород 2021

<u>Оглавление</u>

Введение	1
Актуальность темы	5
Цель работы	7
Научная новизна полученных результатов	}
Практическая значимость выполненной работы)
Перспективы дальнейшей разработки темы1	0
Апробация работы1	1
Публикации12	2
Объем и структура диссертации13	3
Благодарности13	3
Глава I. Общая характеритика оксидных и фосфатных соединений как	
перспективных матриц для иммобилизации фракционированных РАО. Их	
свойства и применение 14	
I.1 Актуальная проблема – обращение с ОЯТ14	ŀ
I.2 Существующие подходы – долговременное хранение,	
цементирование, остекловывание16)
I.3 Проблематика используемых подходов обращения с	
фракционированными РАО18	3
I.4 Керамические формы иммобилизации. Перспективы применения.2	0
I.5 Кристаллические минералоподобные соединения как химическая	
основа керамических матриц22	2
I.6 Выбранные структурные типы соединений, удовлетворяющие	
требованиям для формирования матриц для иммобилизации	
фракционированных РАО24	5
I.7 Требования, применяемые к матрицам с включениями компоненто	B
PAO)
I.8 Использование перспективной технологии формирования керамик	
методом SPS для улучшения качеств и свойств полученной	
керамики	l
Глава II. Методика проведения эксперимента	3
II.1 Методы получения исследуемых соединений	3
II.1.1 Объекты исследования5.	3
II.1.2 Выбор и квалификация используемых реактивов5:	5
II.1.3 Метод синтеза55	5
II.2 Методы исследования)
II.2.1 Рентгено-фазовый анализ59)
II.2.2 Дифференциальный термический анализ61	1
II.2.3 Растровая электронная микроскопия с микроэлементным	
анализатором62	2
II.2.4 ИК-спектроскопия64	1
II.2.5 Получение керамических материалов	5
II.2.6 Спектроскопия диффузного отражения	7

II.2.7 Гидролитическая устойчивость	68
II.2.8 Атомно-абсорбционный анализ	68
II.2.9 Радиационные испытания	69
Глава III. Результаты и их обсуждение	71
III. 1 Оптимальные условия синтеза выбранных объектов исследо	вания
в монофазном виде	71
III.2 Идентификация полученных образцов методом РФА	74
III.3 Идентификация полученных образцов методом РЭМ РМА	78
III.4 Изучение термической устойчивости объектов исследования	87
III.5 Получение керамических образцов	91
III.6 Гидролитические испытания керамических объектов	96
III.7 Радиационные испытания керамических объектов	98
III.8 Особенности получения порошков и керамик на основе окси,	дов
со структурой флюорита	106
III.9 Спектроскопические исследование (определение ширины	
запрещённой зоны)	
объектов	127
Заключение	133
Выводы	135
Список литературы	137

Введение

Проблема новых материалов с заданными свойствами, способных выдерживать действие различных факторов физического и химического обладающих структурной, фазовой, характера И химической, термической и радиационной устойчивостью, является актуальной для космической и лазерной технологий, электроники, каталитической химии, ядерных технологий, автомобилестроения и других. Возрастает также потребность в керамических материалах для медицинских целей, при изготовлении которых необходимо сохранение изделия без возникновения структурных микродефектов в процессе его изготовления при больших градиентах температур, например, при создании заменителей тканей, биокерамических костных терапевтических источников ионизирующего излучения.

Одним из главных критериев, объединяющих столь разнообразные материаловедческие задачи, определяющих выбор конструкционного или функционального материала, является наличие высокой температурной устойчивости в сочетании со способностью противостоять тепловым «шокам» (при эксплуатации и/или синтезе), для некоторых из них также действию радиации и гидролитической устойчивости.

Радиоактивные отходы (РАО) и их компоненты, как правило, имеют сложные составы, поэтому структуры, в которых возможной является реализация широкого изоморфизма катионов и анионов, являются особенно благоприятными для таких целей. При этом образующиеся соединения и твердые растворы должны сохранять стабильность под воздействием разрушающих факторов природного и техногенного характера.

Благодаря широкому изоморфизму катионов в соединениях со структурами лангбейнита и поллуцита, они представляют интерес при рассмотрении в качестве безопасных химических форм отверждения радиоактивных отходов различной активности и фракционного состава.

Задача вхождения крупных щелочных катионов (в том числе радиоактивных) в каркасные структуры также ставится в рамках использования лангбейнито- и поллуцитоподобных фосфорсодержащих соединений. Она тесно связана с проблемой переработки щелочнохлоридных отходов новой пироэлектрохимической технологии получения и переработки топлива реакторов на быстрых нейтронах, в том числе солевых отходов, содержащих хлорид цезия. Наличие последнего в составе расплава исключает любые другие возможности химического связывания присутствующего в них изотопа 137Cs кроме как совместно с цезием нерадиоактивным.

Превращение токсичных отходов ядерных технологий в экологически устойчивые формы с включением их в кристаллические моно- либо полифазные продукты является наиболее перспективным подходом, обеспечивающим высокий барьер безопасности при изоляции их от биосферы.

<u>Актуальность темы</u>

Развитие высокоэффективной энергетики неразрывно связано с совершенствованием норм экологичного и безопасного обращения с энергоносителями и продуктами их использования. Не возобновляемая (топливная) энергетика неразрывно связана химическим С материаловедением как основной наукой, способной решать задачи разработки новых и оптимизации имеющихся форм конструкционных и функциональных материалов, используемых на всех стадиях процесса превращения сырья в энергию. Наиболее «грязная» часть процесса – отходы топливного цикла, их форма, стабильность, инертность по отношению к окружающей среде – всегда являлась проблемной материаловедческой задачей.

Применительно к атомной энергетике, вопрос обращения с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) и иными отходами ядерного топливного цикла (ЯТЦ) – крайне актуальная и важная задача. Множество научных групп повсеместно занимаются исследованием принципиальных форм иммобилизации фракционированных компонентов радиоактивных отходов (РАО), их воплощению в виде неорганических кристаллических минералоподобных соединений, исследованию свойств полученных веществ, таких как термическая, фазовая, гидролитическая (химическая), радиационная устойчивость, физико-химических свойств (функциональных, служебных характеристик) С применением радиоактивных нуклидов или катионов-имитаторов в их составе. В Российской Федерации все работы по совершенствованию способов получения, составов, свойств материалов, пригодных для применения в качестве матриц для иммобилизации фракционированных РАО включены в Перечень критических технологий под пунктом 9 (Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом).

Наибольшей активность и токсичностью ОЯТ в интервале хранения 0-100 лет из фракционированных продуктов характеризуются фазы, содержащие нуклиды цезия (Cs-134, 137) и стронция (Sr-90) совместно и по отдельности, лантаноидная фракция (Ce-144, Pm-147, Sm-151, Eu-154, 155) и фракция минор-актинидов (изотопы Np, Pu, Am, Cm). Особенно токсичными являются представители цезий-стронциевой фракции из-за малого периода полураспада (20-30 лет) и высокой биологической активности при попадании в организм живых существ. С химической точки зрения, ввиду одинакового поведения радиоактивных и стабильных изотопов в составе соединений, полноценное исследование свойств и устойчивости перспективных неорганических минералоподобных матриц для иммобилизации указанных фракций РАО на основе катионовимитаторов Cs, Sr, Ln является обоснованным и достаточным. Существующие способы обращения с фракционированными РАО (стеклования, цементирование) имеют ряд недостатков: малая катионная ёмкость, термическая нестабильность фазы, ограниченный химический состав формируемых матриц.

В связи с вышесказанным, большой интерес представляет синтез и подробное физико-химическое исследование неорганических кристаллических минералоподобных матриц на основе сложных оксидов и фосфатов (со структурами поллуцита, флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима) как обладающих высокой «природной» устойчивостью к различных факторам (температура, гидролитическое выщелачивание, воздействие высоких давлений), в том числе, при нахождении радиоактивных изотопов в составе. Особый интерес представляет изучение процесса получения и исследование свойств керамических матриц, обладающих низкой пористостью и высокой относительной плотностью и, как следствие, хорошими физикохарактеристиками с точки зрения требований, химическими предъявляемых к материалам для иммобилизации фракционированных PAO.

Всё вышесказанное однозначно характеризует исследования в области создания и изучения свойств неорганических матричных материалов для безопасной иммобилизации РАО как актуальные.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка, синтез и физико-химическое исследование неорганических минералоподобных поликристаллических сложных оксидов и фосфатов со структурами поллуцита, флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима различного химического состава с включением катионовимитаторов фракционированных РАО; получение керамических материалов из указанных соединений; установление зависимости между составом, структурой и свойствами этих фаз, такими как физикохимические, оптические свойства, термическая, гидролитическая, радиационная устойчивость.

Для реализации этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Кристаллохимическое моделирование возможных химических композиций сложных оксидов и фосфорсодержащих соединений со структурами флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима, содержащих катионы-имитаторы Cs, Sr, лантаноиды; обоснование выбора объектов исследования;

2. Синтез и характеризация поликристаллических соединений выбранных составов, исследование оптической активности (измерение ширины запрещенной зоны методом спектроскопии диффузного отражения) для всех полученных соединений;

3. Уточнение кристаллической структуры некоторых соединений методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда);

4. Получение керамических материалов на основе объектов исследования методами электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, Spark Plasma Sintering) и горячего изостатического прессования (ГИП, HIP); их характеризация и сравнение свойств;

5. Изучение микроструктуры, термической, радиационной и гидролитической устойчивости керамических материалов, их физических свойств.

Научная новизна полученных результатов

1.Впервые получены соединения ряда CsBa0.5Sr0.5[Al(Fe)2(PO4)3],CsBa0.5Sr0.5[MgZr(PO4)3], CsSr[Al(Fe)2(PO4)3], Cs1.5Sm0.5[MgZr(PO4)3],Cs1.5Sm0.5[Al2(PO4)3], KCs0.5Sm0.5[MgZr(PO4)3] и промежуточныесоединениясоструктуройкоснарита,соединения

Cs0.5Ba0.5[Li0.75Al0.75P1.5O6], ряд Cs1-xBax[LixZn1-xAl0.5P1.5O6], Cs[Al(Fe)2PO6], Cs[Li0.1Al1.8P1.1O6], Cs[Li0.1Mg1.2P1.7O6], Cs[MgAl0.5P1.5O6] и промежуточные соединения со структурой поллуцита;

2. Исследована термическая, фазовая, гидролитическая устойчивость полученных соединений;

3. Методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) и горячего изостатического прессование (ГИП), электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) впервые были получены керамические материалы из 8 исследуемых соединений с относительной плотностью 99.5-99.9 %;

4. имплантации ТМЗИ, Впервые, методом для полученных керамических материалов состава $Cs_2Mg_2(WO_4)_3$, $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6],$ $K_{1,4}Cs_{0,3}Sm_{0,3}[Mg_{0,8}Zr_{1,2}(PO_4)_3],$ $CsMgPO_4$, $CsZnPO_4$ была всесторонне исследована радиационная устойчивость при имитации воздействия ПД и ИИИ и установлены корреляционные зависимости данного параметра и плотности вещества, химического состава и энергии связей кристаллической структуры;

5. Впервые, для полученных соединений состава $Cs_2Mg_2(WO_4)_3$, $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$, $CsMgPO_4$, $CsZnPO_4$ исследована оптическая активность в УФ- и видимом диапазоне.

Практическая значимость выполненной работы

Работа представляет комплексное исследование оксидных и фосфатных соединений со структурами поллуцита, флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима различного состава. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о температурах фазовых превращений и термической стабильности, химической

(гидролитической), радиационной устойчивости порошков и керамик на их основе являются основой для создания функциональных материалов-матриц иммобилизации фракционированных компонентов PAO. для Сформулированы основные закономерности взаимосвязи «состав-структураполучения-свойство». способ Сведения 0 физико-химических характеристиках поликристаллических и керамических материалов также могут быть использованы при рассмотрении и моделировании процесса термической, фазовой, гидролитической, радиационной деградации матриц и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и материаловедению.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Исследуемые соединения оксидного и фосфатного характера (как индивидуальные, так и твёрдые растворы) являются перспективным материалом для получения неорганических минералоподобных матриц для консолидации фракционированных РАО в виде керамического материала. Особенно актуально использование данных соединений (ввиду природного сродства и изоморфной ёмкости) для фракций цезия, цезия/стронция, лантаноидов, минор-актинидов. Соединения семейства поллуцита, флюорита, тридимита, монацита, лангбейнита и коснарита обладают рядом уникальных «природных особенностей»: простота кристаллохимического моделирования состава и высокая изоморфная обуславливают «гибкость» подбора ёмкость химического состава будущего вещества ещё на стадии планирования под задачу включения конкретного иона в конкретном соотношении. Данные вещества просты в получении в задуманном химическом составе различными методами синтеза, как пылящими, так и методами «водной» химии. Они обладают высокой термической, химической устойчивостью, малыми длинами связей полиэдров, что является гарантией высоких эксплуатационных

характеристик стабильности полученных из них керамик. Фактическое количество химических составов/композиций, ввиду сказанного выше, неограничено и позволяет создать объект исследования, фактически, под любую задачу включения любого иона-имитатора (в пределах от 0 до 40-60 % масс. катионной ёмкости) для 1-5 зарядных ионов.

Использумый в данной работе как основной «золь-гель» метод синтеза отличается простотой и позволяет создавать микронные и субмикронные поликристаллические объекты с хорошей воспроизводимостью и регулируемым размером кристаллитов (от 100-300 мкм до 100-300 нм). Данный факт является оснопологающим для получения керамик с максимально возможной относительной плотностью и низкой пористостью и, как следствие, хорошими физическими свойствами.

Получение таких материалов позволяет на высоком научном уровне с воспроизводимым результатов исследовать не только заявленные свойства устойчивости, но и функциональные/служебные свойства для таких направлений, как медицина, материаловедение, лазерная техника, конструкционные материалы, авиационные технологии, ядерные технологии и другие области прикладных наук, связанных с вопросом получения покрытий и керамик с регулируемыми свойствами

На защиту выносятся:

1. Условия образования и синтез монофазных оксидов и фосфатов состава $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Sr_{0.5}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$, $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$, $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $ZrO_2+x(mol.)LnO_{1.5}$, где Ln = Sm (x=0.22; 0.25; 0.27), Yb (x=0.22, 0.25, 0.30), $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$;

2. Изучение кристаллической и микроструктуры полученных фаз методом РФА и полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда, для

некоторых соединений);

3. Исследование процесса получения керамических материалов для данных соединений и влияния микроструктуры и морфологии исходного поликристаллического образца на результат спекания;

4. Результаты определения фазовой/химической и радиационной устойчивости полученных соединений в условиях гидролитических испытаний и воздействии радиационных полей;

5. Способность выбранных объектов исследования к метамиктному восстановлению фазы в результате термического воздействия;

6. Результаты определения оптической ширины запрещенной зоны полученных фаз и расчёта границ валентной зоны и зоны проводимости материалов.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, школах и семинарах: 4-й Международный семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (Москва, Россия, 03-05 июня 2015), 30th Meeting of the European Crystallographic Association (Basel, Switzerland, August 28 – September 01 2016), регулярной «Российской молодёжной школе по радиохимии и ядерным технологиям» (г. Озёрск, Россия, 2014, 2016, 2018 гг.), а также на различных региональных конференциях.

<u>Публикации</u>

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах «Неорганические материалы», «Ceramics International», «Journal of Solid State Chemistry» и «Радиохимия» и тезисы 2 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 166 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 66 рисунков и 18 таблиц.

<u>Благодарности</u>

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А.И. Орловой, директору НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.ф.-м.н. Чувильдееву В.Н., коллективу ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) и лично Скуратову В.А., директору НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.х.н. Сулейманову Е.В., к.х.н. О.В. Крашенинниковой, к.х.н. Е.Н. Буланову, аспирантам и сотрудникам (бывшим и действующим) кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ, НИФТИ ННГУ и НИИ химии ННГУ за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов, всесторонюю поддержку.

Ряд исследований проведён при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с оборудования использованием ЦКП «Новые материалы И ресурсосберегающие технологии» (ННГУ ИМ. Н.И. Лобачевского).

Глава I. Общая характеритика оксидных и фосфатных соединений как перспективных матриц для иммобилизации фракционированных РАО. Их свойства и применение.

I.1. Актуальная проблема – обращение с ОЯТ с данными нуклидами

В момент запуска первого ядерного реактора под руководством Э. Ферми в 1942 году перед человечеством, помимо огромных перспектив, возникла также одна из самых серьёзных проблем – задача безопасного, бережного и экологичного обращения с отходами ядерного топливного цикла (ЯТЦ).

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) относится к числу наиболее радиационно-опасных объектов ЯТЦ. Оно обладает огромной радиоактивностью, которая составляет в момент выемки из реактора миллионы Ки/т. Даже после 10-летнего хранения и распада короткоживущих радионуклидов активность ОЯТ находится на уровне сотен тысяч Ки/т. В ОЯТ сосредоточено свыше 95% общей радиоактивности материалов, вовлечённых в сферу человеческой деятельности.

Количество радиоактивных отходов (РАО), накопленное за годы работы ядерной программы в России (СССР), оценивается в 2.2-2.4 млрд Ки (более 600 млн. куб. метров), в мире – более 5.5 млрд Ки (объёмы отходов неизвестны) [1-4]. На данный момент в мире действует 448 ядерных реактора (Рис. I.1) энергетического, исследовательского и экспериментального характера, а также промышленные реакторы-размножители. В перспективе, ещё 61 установка находится в стадии строительства [2].

Работа действовавших и действующих реакторов привела к накоплению к 2000 г. 250 тыс.т ОЯТ, а переработка была произведена для 85 тыс.т ОЯТ [5, 6], тогда как к 2020 г. будет накоплено до 450 тыс. т. ОЯТ [7-12]. С каждым циклом выгрузки энергоблоков количество наработанных

РАО неизменно растёт.



Total Number of Reactors: 448

Рис. I.1. Диаграмма распределения действующих атомных реакторов по странам мира.

ОЯТ – неизбежный «побочный эффект» техногенной деятельности человека, сопутствующий высокоэффективной отрасли ядерной энергетики. Разнообразие химического и элементного состава отходов ЯТЦ накладывает серьёзные ограничения на концепцию обращения с отработанным топливом. Основная цель концепции – максимально эффективное вторичное использование (при возможности) ядерного материала и безопасное захоронение в той или иной форме для длительного хранения оставшегося после переработки отхода.

I.2. Существующие подходы – долговременное хранение, цементирование, остекловывание

На данный момент времени странами, обладающими наиболее полной и отработанной технологией обращения с ОЯТ и РАО (из стран с собственной ядерной программой) являются Россия, Франция, Германия, Великобритания, США, Япония, КНР, Индия, Республика Корея.

Доминирующей мировой тенденцией в атомной энергетике является сокращение мирного атома в энергобалансе стран в связи с недавними событиями на АЭС Фукусима-1 (г. Фукусима, Япония, 11.03.2011). Руководство таких стран, как Великобритания, Германия, Нидерланды, Бельгия и большинства восточноевропейских стран приняли решение о планомерном снижении активности АЭС и сведении доли работающих энергоблоков к минимуму (в перспективе – отказаться от атомной энергетики) ввиду малой площади территории страны. Основной концепцией обращения с ОЯТ в данном регионе является складирование или отправление на переработку/фракционирование топлива в государства-партнёры по ядерному сотрудничеству. Подобная концепция так же принята в США и Канаде, ввиду схожести их политики. Стоит отметить, что основной причиной принятия подобной концепции является не столько экологическая безопасность (накопление ВАО в виде ТВС на открытых площадках не способствует не является экологически оправданным, это полумера), сколько отсутствием собственной полноценной концепции обращения с ОЯТ по пути их глубокой и всесторонней переработки, фракционирования, захоронения в инертной форме.

Странами, стремящимися к полному разделению и захоронению фракционированного ОЯТ, являются, в первую очередь, Россия, Китай,

тройка Индия, Франция. Первая стран имеет принципиально И конструктивно схожие технологии генерации атомной энергии, основанные на разработках отечественной науки, вследствие чего концепции, принятые в России, так же полностью будут применимы и для азиатских стран. Французская атомная энергетика, изначально основанная на американских технологических решениях, в данный период времени представляет собой самостоятельную структуру, обладающую собственными технологиями по разработке, производству, совершенствованию ядерных энергоустановок, а так же несколько комплексов по фракционированию и консолидации ядерных отходов. Так же практически все крупные эксперименты по термоядерному синтезу, поддерживаемые МАГАТЭ, проводятся именно на базе французских исследовательских учреждений.

Основная идеология обращения с ОЯТ в странах с существующей программой переработки РАО выглядит следующим образом: извлечение ТВС из ядерных реакторов; выдержка ТВС в подводном состоянии в бассейнах-охладителях для снижения активности сборки за счёт распада короткоживущих изотопов (Sr-90, Cs-137, I-131); растворение ОЯТ в кислотах; фракционирование полученных растворов; упаривание фракций для уменьшения объёма РАО; консолидация в инертной форме и долговременное хранение.

Наиболее сложным являются задачи последнего этапа обращения с ОЯТ – консолидация в инертные матрицы с последующим долговременным и безопасным для экологии хранением.

Общепринятыми концепциями консолидации являются либо цементирование (применимо к САО и НАО), либо остекловывание ВАО в жидкой форме в боросиликатном (Россия) или железофосфатном (Франция, Германия) стекле. Зацементированные РАО предполагается захоранивать в открытых глубинных геологических формациях без дополнительных барьеров безопасности в виде стальных бидонов, наполненных застывшим цементом. Остеклованные отходы не могут храниться в открытых

могильниках в виду высокого тепловыделения и требуют постоянного охлаждения воздухом. Хранение таких ВАО происходит на площадках предприятий переработки в специальных охлаждаемых воздухом помещениях выше уровня земли.

Таким образом, данный момент происходит на накопление И складирование PAO **(B** переработанных TBC, виде не В виде зацементированного или остеклованного ВАО) над поверхностью земли на промплощадках без глубинного захоронения в устойчивых геологических формациях, что влечёт к постоянному увеличению связанной с хранением радиоэкологической угрозы. В этой связи проблема безопасного обращения с ОЯТ является крайне актуальной и общемировой.

I.3. Проблематика используемых подходов обращения с фракционированными РАО.

Существующие подходы к консолидированию РАО, как и любая промышленная технология, обладают рядом существенных преимуществ и недостатков:

a) Долговременное хранение на открытых площадках по сути своей – это отсрочка проблемы обращения с ОЯТ, влекущая лавинообразное накопление отходов на ограниченном пространстве, что является критическим риском для экологии и грозит обернуться ЧС в случае техногенной катастрофы.

Кроме того, происходит радиационное загрязнение самой площадки, строений, систем охлаждения и не происходит решение проблемы.

б) Цементирование является достаточно перспективным способом консолидации в инертную матрицу разнообразных САО и НАО, а так же некоторых фракций ВАО.

Метод позволяет не делать строгую выборку по агрегатному состоянию, химическому составу, исходному типу ОЯТ и ТВС консолидировать в достаточно механически прочную и химически стойкую

матрицу значительное количество РАО. Метод экономичен, прост в исполнении, дёшев.

Однако, цементирование имеет множество недостатков: многократное увеличение массы и объёма итогового композита по сравнению с исходными массой/объёмом РАО; радионуклиды и сопутствующие ионы механически смешиваются с материалом матрицы и удерживаются внутри только пока сохраняется целостность матрицы; низкая гидролитическая устойчивость цементной матрицы ввиду химического состава материала; низкая способствовать теплопроводность матрицы будет ускорению разрушительных процессов ввиду воздействия радиационного тепла; высокая пористость матрицы, и как следствие, большая свободная поверхность; низкая трещиностойкость и стойкость на излом.

в) Используемая на данный момент технология консолидирования – остекловывание фракционированных РАО – позволяет решить ряд принципиальных вопросов: возможность совместной переработки И безопасного хранения разных по агрегатному состоянию и изотопному составу РАО; безопасность хранения вследствие применения нескольких «барьеров защиты» этапах процесса; на всех большая пропускная способность предприятий по переработке; отлаженность технологии; минимализация влияния «ядерного тепла» на сохранность контейнера с РАО.

Однако существует и ряд недостатков технологии: многократное увеличение объёма РАО в процессе консолидации; ограниченность химического и изотопного состава РАО, которые могут быть утилизированы в рамках одного процесса; загрязнение большого количества воды и использование опасных химических веществ; термодинамически неустойчивые системы; при долговременном хранении кинетически неустойчивые системы, вследствие чего происходит перераспределение нуклидов по объёму сосуда с отходом, деградация структурной целостности из-за разогрева; плохие механические свойства стекла – низкая твёрдость и трещиностойкость, низкая пластичность, высокая хрупкость, текучесть

стекла; включаемые радионуклиды не входят в кристаллическую структуру (ввиду её отсутствия), как следствие отсуствуют крепкие химические связи первого порядка, способные надёжно удержать ионы в матрице; сложность технологического процесса производства стекла, высокие энергозатраты.

I.4. Керамические формы иммобилизации. Перспективы применения

По мнению экспертов МАГАТЭ – крупнейших мировых учёных в области обращения с РАО из России, Франции, Германии, США, Японии, Индии, Китая, Великобритании, Австралии – применяемые в данный момент концепции консолидации и захоронения фракционированных отходов ЯТЦ необходимо либо усовершенствовать, либо заменять/дополнять иными технологиями, которые бы обладали достоинствами стеклования и цементирования, но были лишены их недостатков.

обладают Большими перспективами консолидации, методы основанные использовании неорганических, минералоподобных на керамических матриц. В виду широкого разнообразия структурных типов и химического состава природных минералов, большая группа которых включает или включала в свой состав радионуклиды (Cs, Sr, U, Pu, Np и другие), а также характерного для кристаллических матриц явления изоморфного замещения катионной И анионной частей структуры, возможные варианты применения керамических соединений для захоронения и безопасного хранения РАО многочисленны и позволяют подобрать минералоподобную матричную структуру для любого фракционированного техногенного радионуклида (или группы нуклидов).

К несомненным достоинствам керамических минералоподобных неорганических матриц можно отнести следующие особенности структуры и свойства материала:

• атомы (в т.ч. и радионуклиды) включаются в узлы кристаллической решётки, связаны прочными химическими ковалентными связями со

средней энергией порядка 100-700 кДж/моль (межатомные Ван-дер-Ваальсовые связи характеризуются средней энергией порядка 10-20 кДж/моль);

- керамики это термодинамически и кинетически стабильные системы, не претерпевающие необратимых изменений в течение сотен лет (археологические экспонаты керамики, возраст которых с применением радиоуглеродного анализа оценен в 19-20 тыс. лет, без видимых признаков разрушения структуры обнаружены в Китае в 2009 году);
- отсутствует явление хрупкого растрескивания по границам зёрен при значительном разогреве или охлаждении без «тепловых шоков»;
- высокие прочностные эксплуатационные характеристики и физические свойства, возможность их регулирования в широком диапазоне значений без существенного изменения структуры путём варьирования катионного и анионного состава материала;
- высокие специализированные характеристики для применения в качестве матриц для консолидации и захоронения фракционированных радионуклидов – гидролитическая, химическая, термическая, радиационная стабильность;
- «природный опыт», т.е. наличие минералов, включающих в свой состав природные радионуклиды (самарскит, колумбит, пирохлор, монацит, циркон и др., содержащие долгоживущие изотопы радиоактивных рядов ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th). Такие минералы существуют миллионы лет и на момент исследования они по-прежнему обладают изначальной кристаллической структурой, обладающей необходимыми полостными позициями для включения продуктов распада, не содержат метамиктной фазы.

I.5. Кристаллические минералоподобные соединения как химическая основа керамических матриц.

Перспективой среди соединений, являющихся химической основой таких керамических матриц, обладают, несомненно, т.н. «твёрдые растворы» на основе структурных типов, проявлющие свойства изоморфного включения элементов, различных по заряду, размеру, химической природе. Основным требованием к такому «раствору» является формирование единой матрицы в рамках одного структурного типа, то есть формирование раствора «замещения», облающего равномерностью/гомогенностью химикофизических свойств по всему объёму материала.

Изоморфизм (от др.-греч. їсос — «равный, одинаковый, подобный» и µорфі́ — «форма»), применительно к химии – свойство элементов замещать друг друга в структуре минерала. Изоморфизм возможен при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях при тождественной конфигурации связей. Степень совершенства (при данных температуре и давлении) изоморфизма определяется близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов.

При изоморфизме ионы (атомы) одного элемента замещают в кристаллической постройке минерала ионы (атомы) другого элемента. В более сложных случаях замещение происходит не между отдельными ионами (атомами), а между группами, комплексами ионов.

Изоморфные замещения могут происходить как между ионами с одинаковой валентностью, так и между разновалентными ионами. В соответствии с этим выделяют изовалентный и гетеровалентный изоморфизм:

 при изовалентном изоморфизме в структуре минерала замещаются ионы равной валентности; при гетеровалентном изоморфизме в кристаллической решётке замещаются ионы разной валентности.

При этом важным условием является выравнивание электростатического баланса соединения, которое может происходить следующими путями:

- помимо гетеровалентного замещения двух элементов происходит ещё дополнительное изоморфное замещение других двух элементов. Оба эти замещения дают суммарный эффект, при котором баланс электрических зарядов не меняется;
- выравнивание электрического баланса изоморфной смеси может осуществляться также за счёт замещения неодинакового числа ионов (при наличии незанятых ионами пустых, «полостных» позиций);
- 3. в том случае, когда решётка кристалла обладает вакантными местами, компенсация зарядов при гетеровалентном изоморфизме осуществляется дополнительными ионами. В итоге один ион большей валентности замещается двумя ионами, сумма валентностей которых равна валентности первого иона.

Комплекс причин, от которых зависит характер изоморфизма, его направленность и интенсивность можно разделить на две группы: причины внешние и внутренние. К внешним причинам относятся температура, давление и концентрация вещества в определённой среде, к внутренним свойства самих элементов, участвующих в изоморфизме, особенности строения и размеров их атомов (ионов) и состояния кристаллической постройки, в которой происходит замещение. К внутренним факторам изоморфизма относятся ионные (атомные) радиусы, поляризационные свойства ионов, удельные заряды ионов, потенциалы ионизации и функция электрического поля, энергия кристаллической решётки, электроотрицательность элементов.

В свете вышеописанного, логично предположить, что кристаллические структуры с более низкой симметрией, большим количеством ионов каркаса и полостей (т.е. количеством позиций), с более разнообразным химическим составом (т.е. кристаллохимической координацией позиций) и содержащие ионы с наиболее часто встречающимися зарядами (1+, 2+, 3+) обладают большими возможностями по изоморфному замещению в составе вещества. Другими словами, подобные структуры обладают большим количеством вариаций химического состава при изоморфном замещение «базовых» ионов на радионуклиды и имитаторы. При кристаллохимическом моделировании таких составов появляется больше возможностей по соблюдению баланса по позициям и электронейтральности итогового вещества, а так же возможности включения избыточного количества радионуклидов и имитаторов за счёт рационального использования полостных, пустых позиций каркаса, которые в природном минерале оставались незадействованными, ввиду содержания в структуре крупных элементов (в моделируемой структуре такие элементы заменяются на совокупность более мелких ионов).

В работе [2] авторы заложили основы кристаллохимического моделирования широкого круга составов минералоподобных соединений со смешанными тетраэдро-октаэдрическими и тетраэдро-тетраэдрическими Было наглядно показано, что возможности изоморфного каркасами. замещения позволяют получиться гибкие в плане химического состава ионные композиции (с фактически любым делением долей катионных и анионных позиций) в первую очередь для соединений с тетраэдрической анионной группировкой вида $X^{n+}O4^{(n-8)}$ (где X = Si, P, V, Mo, W, S) ввиду меньших кристаллографических затруднений и больших возможностей по размещению в объёме элементарной ячейки меньших по объёму тетраэдров по сравнению с более объёмными 5, 6, 7, 8 и т.д. координарованными полиэдрами.

I.6. Выбранные структурные типы соединений, удовлетворяющие требованиям для формирования матриц для иммобилизации фракционированных РАО.

В данной работе рассматриваются вопросы иммобилизации совместно и по отдельности, а так же трансмутации (дожигания) следующих компонентов фракционированного ОЯТ: Cs, Sr, Ba, Ln, MA. В качестве иммобилизующей матрицы рассматриваются керамические материалы на основе минералоподобных каркасных сложных оксидов и солевых соединений фосфатной, силикатной и вольфраматной природы.

I.6.1. Сложные оксиды со структурой флюорита

В современных исследованиях инертных топливных матриц (IFM) интерес представляют различные соединения оксидного характера. Их выбор основан на анализе характеристик: температура плавления (разложения), теплопроводность, совместимость с теплоносителем и конструкционными материалами, устойчивость к радиационным воздействиям, механические свойства, структурные изменения при накоплении продуктов деления. Многие кандидаты для IFM описаны в [13] (процитировано 145 работ). В этом документе, а также в других более поздних публикациях [13 – 15] значительное внимание уделено материалам на основе простых и сложных соединений оксидного характера. Это твердые растворы либо композитные системы, и в т.ч. на основе оксидов MgO, CaO, Y₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Mg_(1-x)Al_(2-x)O_(4-x), Y_xZr_(1-x)O_(2-x/2).

Среди них особого внимания заслуживает оксид циркония, его высокотемпературная модификация, в т.ч. Ү-стабилизированный оксид циркония ZrO₂, куб. сингонии, тип флюорита (Puc. I.2-I.3). Координационным полиэдром в ней является куб, атомы Zr центрируют все октанты в шахматном порядке.



Рис. I.2. Структура кубической модификации ZrO₂





Нейтронографическими исследованиями при температуре 1350 °С был зафиксирован фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую с пространственной группой Fm3m и структурным типом флюорита.

26

Согласно фазовой диаграмме состояния T – р оксида циркония (Рис. 8) кубическая модификация со структурой флюорита без стабилизации иттрием Y или кальцием Ca существует в узком интервале высоких температур от 2450 до 2900 °C при нормальном давлении. Однако Y-стабилизированная структура способна существовать (при нормальном давлении) уже при 1050 – 1650 °C [15]. Для других систем типа ZrO_2 -REEO_{1.5} (кроме REE = Y) диаграммы состояния и пределы существования фаз изучены в [15].



Рис. І.4. Оксид циркония. Фазовая диаграмма Т-р

Материалы-керамики из Y-стабилизированного ZrO₂ со структурой флюотита имеют и другие функциональные применения. Благодаря механической прочности, твердости, износостойкости керамические изделия из них используются в качестве мелющих тел в «чистых» мельницах для тонкого помола материала в химической, пищевой, фармацевтический промышленности. Из них изготавливают сопла для пескоструйной и дробеструйной обработки, датчики для определения кислорода в газовых средах и расплавах, высокотемпературные топливные элементы для электрохимических генераторов – автономных источников электрического тока.

Для приготовления таких материалов используют высушенные суспензии, которые прессуют и отжигают в окислительной среде.

Правильный подход при выборе способов получения IFM, как и любого другого материала, является, наряду с выбором состава, ключевым фактором, обеспечивающим максимальный успех в реализации таких свойств как термическая, термомеханическая, химическая и радиационная устойчивость и в обеспечении экологической безопасности.

Материалы-кандидаты IFM (высокорадиоактивные при введении в их состав плутония или/и минор-актинидов) получают обычно в две стадии. Так в [16] актинид содержащие порошковые вещества синтезированы с использованием двух процессов: осадительного и золь-гель. На следующей стадии применяли методы порошковой металлургии.

В других работах также используют растворные методы, иногда твердофазные при синтеза порошковых образцов, из которых далее получают керамики с применением традиционных методов: холодное прессование + спекание, горячее изостатическое либо одноосевое прессование.

В последние годы возрастает интерес к процессу Spark Plasma Sintering (SPS) для получения керамических материалов для атомных технологий. Одно из достоинств этого метода, особенно существенное при работе с радиоактивными материалами, это сокращение времени процесса (по сравнению с традиционными технологиями).

Так композит Nd_2O_3 -Nb (оксид неодима Nd_2O_3 моделирует оксид Am_2O_3) получен в [17] методом SPS при T = 1600 °C за t = 5 мин. Авторы [18, 19] получили этим методом керамики CeO₂-W и UO₂-W при T = 1500 °C за t = 20 мин. В литературе имеется информация о получении за t = 1 – 4 мин композитов на основе Dy₂O₃ с карбидами и нитридами Ti, Zr (T = 1500 – 1700 °C) [20]. Известны другие работы по получению керамических материалов-кандидатов для использования в качестве IFM методом SPS.

Проблема получения устойчивых IFM обсуждается и исследуется на высоком уровне (МАГАТЭ, [21]) и по всему миру. Накоплено достаточное количество работ за последние 10 лет. Оксид циркония рассматривается в качестве перспективной матрицы в большинстве из них.

Системы на основе оксидов Zr и актинидов/лантанидов по совокупности свойств подходят в качестве перспективных IMF и исследуются в [18-20] для Pu, в [21,22] для Am, Cm.

I.6.2. Сложные оксиды со структурой поллуцита

Природные силикаты с трехмерной тетраэдрической структурой описываются кристаллографической формулой R^[12]₁₆M^[4+2R]₂₄[(T,T')₄₈O₉₆] [23], где R- позиции заселяют крупные катионы или молекулы H₂O в полостях, T, T'-тетраэдрически координированные катионы. Эта группа соединений имеет каркасы типа анальцима (среди них K- и Rb-содержащие фазы относятся к лейцитам, Cs-содержащие фазы – к поллуцитам) и может содержать более полутора десятка атомов от Li до As.

Поллуцит — минерал, водный алюмосиликат натрия и цезия. Состав $(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, $(Cs,Na)[MgSi_5O_{12}]$ (синтетический). Используется как основной природный источник цезия с содержанием оксида цезия Cs_2O 30-37 масс. %. Иногда из поллуцита добывается и рубидий, доля которого составляет 0,3-1,2 масс. %. Кроме натрия, в качестве примесей часто содержит железо, кальций, рубидий, калий и таллий. Его цвет меняется от белого до светло-розового, часто встречаются бесцветные и прозрачные кристаллы. Встречается в граните и пегматитах. Твёрдость по шкале Мооса 6,5; плотность 2,86 - 2,9 г/см³. Спайность отсутствует. По внешнему виду весьма напоминает кварц, с которым его часто путают.



Рис. І.5. Поликристалл поллуцита.

Основные месторождения поллуцита находятся в Канаде (Берник Лейк). Известны месторождения в Намибии, Зимбабве, США, Китае. В России открыты месторождения на Кольском полуострове, в Восточном Саяне, Забайкалье. Мировая добыча (в пересчёте по цезию) не превышает 9 тонн в год.

Сложные оксиды со структурой природного минерала поллуцита ((Na,Cs)AlSi₂O₆·nH₂O) образуют большую группу соединений цеолитного характера и являются базовыми при разработке материалов различного назначения, в т.ч. для иммобилизации цезия из отходов радиохимических производств, для изготовления медицинских источников излучения.

Минерал поллуцит относится к редким фельдшпатоитам и является крайним членом почти непрерывной серии поллуцит-анальцим. Природный поллуцит имеет кубическую сингонию с пространственной группой Ia3d, но отмечается понижение симметрии до тетрагональной и ниже. Основа структуры – сходный с анальцимовым и лейцитовым алюмокремниевый каркас, состоящий из 4-, 6- и 8-членных тетраэдрических колец, где каждый атом О – общий для двух тетраэдров (Рис. 4) [23].

В основе кристаллической структуры поллуцита лежит алюмокремниевый тетраэдро-тетраэдрический каркас из связанных SiO₄- и AlO₄-полиэдров, в пустотах которого размещены катионы Cs+ и Na+, а также вода цеолитного характера. Кристаллизуется в кубической сингонии пр.гр. Ia3d (a = 13.7400 Å, V = 2593.944 Å³, z = 16), однако, согласно данным РФА наблюдается понижение симметрии и кристаллизация синтезированных поллуцитоподобных соединений в тетрагональной сингонии пр.гр. I4₁/acd (a, b = c = 13.7400 Å, V = 2593.944 Å³, z = 16) [23] или 4₁32 (a, b = c = 13.6650 Å, V = 2551.6958 Å³, z = 16) [24].

На основании структурных данных, кристаллографическая формула структуры поллуцита может быть представлена как (M1)^[12][(L1)^[4](L2)^[4] (L3)^[4]O₆], где L₁, L₂, L₃ – позиции в каркасе, M₁ – межкаркасные (полостные) позиции, цифры в квадратных скобках обозначают координационные числа катионов в MetO_n полиэдрах.



Рис. І.6. Фрагмент структуры поллуцита CsAlSi₂O₆

Каркасные и межкаркасные позиции могут занимать следующие катионы:

M1: Na, K, Rb.

L1, L2, L3: Be ,Mg, Ni, Zn, Cd; Al, Fe; Si, P, B, As [24].

Интерес представляют фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита, т.к. при переработке отходов ядерных производств фосфатные группы уже могут в них присутствовать. Благодаря изоморфизму атомов в кристаллической решетке и в соответствии с выполненными в [22] расчетами по моделированию составов фосфорсодержащих фаз число таких оксидов может значительно расшириться (Табл. I.1).

Z	T' _x T" _y
1	$A_{2/3}M_{4/3}$
	AC
	BM
	$B_{4/3}C_{2/3}$
	R_2
1.5	A _{1/2} R
	$A_{5/6}M_{2/3}$
	$AC_{1/2}$
	$BR_{1/2}$
	$B_{5/4}M_{1/4}$
	$B_{4/3}C_{1/6}$
2	А

Таблица І.1. Возможные (рассчитанные) формульные катионные составы каркаса [T'_xT"_yP_zO₆]⁻, где А, В, R, М, С – 1 – 5-зарядные катионы.

Введение в состав каркаса катионов с малыми массовыми числами должно способствовать увеличению массовой доли цезия в составе соединений и, в случае радиоактивного цезия, повышению удельной активности соединения. Элементы с малыми атомными массами, использование которых в составе фаз со структурой поллуцита будет способствовать увеличению доли цезия в них, приведены на Рис. I.7.



Рис. I.7. Элементы с малыми атомными массами. На поле рисунка слева вверху приведены используемые нами элементы.

Фосфорсодержащие соединения поллуцитового ряда также известны [23]. В их структурах каркас построен либо только из AlO₄ и PO₄ тетраэдров с разными соотношениями Al₂O₃:P₂O₅, либо содержат другие катионы в тетраэдрически координированных Kt-O₄ полиэдрах, замещающих AlO₄ и PO₄ тетраэдры. Они изучаются как возможные формы прочного химического связывания цезия из ядерных отходов высокого уровня активности: CsAl₂PO₆, CsLi_{0.5}AlP_{1.5}O₆ (Cs₂LiAl₂P₃O₁₂).

Соединения со структурой поллуцита обладают малым тепловым расширением и высокой термической устойчивостью (не ниже 1000 °C) [24]. Присутствие бора в составе этих соединений расширяют границы существования поллуцитоподобных фаз, обладающих уникальными свойствами [22 – 25].

Для фосфорсодержащих соединений со структурой поллуцита характерна высокая гидролитическая устойчивость [26]. Что касается радиационной устойчивости, нами ранее выполнены исследования по облучению фосфорсодержащих оксидов с такой структурой ускоренными ионами ксенона ¹³²Хе⁺²⁶, E = 167 МэВ в интервале флюенсов от $6 \cdot 10^{10}$ до $1 \cdot 10^{13}$ см⁻² (плотность потока ~ 10^9 с⁻¹·см⁻²). При этом имело место образование метамиктной фазы, которая восстанавливалась при нагревании до 400 °C, что свидетельствует как о чувствительности данной структуры к тяжелым заряженным ионам, так и о способности материала к восстановлению кристаллической структуры [26].

Следует отметить, что введение такого катиона, как бор (A = 10.81 г/моль) в состав фосфорсодержащих поллуцитоподобных фаз открывает новые возможности для разработки материалов для ядерной медицины (боронейтронной захватной терапии, БНЗТ) и керамик для материалов-поглотителей нейтронов.

более Однако важным вопрос предпочтения является поллуцитоподобных соединений веществам со структурами минералов коснарита (NZP тип), лангбейнита, тридимита. В целях использования таких соединений для отверждения компонентов PAO как матриц У поллуцитоподобных соединений есть ряд несомненных достоинств:

- размеры полостей в структуре поллуцита подходят для включения таких ионов, как: Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ln³⁺ и многих других;
- в каркасные и полостные позиции могут входить катионыкомпоненты ферроцианидных сорбентов [27], добавочные реагенты (для образования структуры) очень дёшевы и доступны;

Эти несомненные достоинства делают поллуцитоподобные фосфорсодержащие соединения крайне перспективными в решении проблемы обращения с компонентами РАО.

При «конструировании» химических составов соединений с повышенной концентрацией цезия нами использован кристаллохимический подход, базирующийся на принципе: чем больше в составе соединений доля катионов с малыми атомными массами, тем выше концентрация цезия в

пределах одного формульного состава, а также при изменении формульного состава.

I.6.3. Фосфаты со структурой монацита

В развитии наук о материалах внимание многих исследователей привлекают соединения со структурой монацита. О них имеется много публикаций, большая часть из которых системно обобщена в обзоре [28] (процитировано 196 литературных источников по данной теме).

Минерал монацит – это смешанный фосфат редкоземельных элементов LnPO₄, где Ln = La, Ce, Nd, Eu, который может встречаться как в виде крупных кристаллов, так и в виде включений в граниты, гнейсы, пегматиты. Название монацит происходит от греческого «monazein», что означает «быть в одиночестве», так как чаще всего его можно встретить в виде обособленных минералов [29]. Искусственным аналогом является ортофосфат церия CePO₄.

Ортофосфат церия характеризуется моноклинной кристаллической решёткой (a = 6.777, b = 6.933, c = 6.445 Å, $\beta = 103.54^{\circ}$, Z = 4, пр.гр. P2₁/n [30]. Кристаллическая структура CePO₄ довольно сложная [31-33]. Координационное число атомов металла по кислороду равно 9. Структуру можно представить в виде трёхмерного каркаса, образованного из тетраэдров PO₄ и полиэдров CeO₉ (Puc. I.8). Координационный полиэдр CeO₉ представляет собой заметно искажённую трёхшапочную тригональную призму. Особенность структуры состоит в том, что каждый атом кислорода образует мостиковые связи с тремя атомами церия. Вследствие этого полиэдры CeO₉ объединяются через общие вершины и рёбра.

Структура монацита обладает широкой изоморфной емкостью, благодаря которой и церий и фосфор могут замещаться на другие элементы: Ce \rightarrow Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Mg, Ba, Pb, Cd, Bi, La, Eu, Tb, Yb, Sm, Y, Nd, Pr, Gd, Zr, Ge, Es, Am, Cm, Cf, Th, U, Pu, Np; P \rightarrow V, As, Cr, S, Se, Si [31-35].



Рис. І.8. Расположение атомов в структуре монацита

Изучаются свойства как порошковых соединений, так и керамик, полученных различными способами. В [36] авторы проанализировали влияние текстуры керамических образцов LaPO₄ на теплопроводность. Керамические образцы получали методами горячего прессования и методом Spark Plasma Sintering. Условия спекания методом SPS были следующие: в вакууме (≤ 6 Па), T = 1350 °C, давление 40 МПа, время протекания процесса 3 мин. Относительная плотность спечённых образцов составила более 94 %.

Авторы [37] рассматривали монацитовые соединения как перспективные для включения трёхвалентных минор-актинидов. В частности систематически изучили структуру и кинетику растворения (эксперименты проводились с использованием HCl с концентрацией 0.01 M) La-Eu соединений со структурой монацита после частичной или полной замены лантана европием, неактивного элемента-модели трёхвалентных минорактинидов. По результатам экспериментов наиболее стабильным себя показало соединение, в котором доля европия, заместившего лантан, составила 20 %. Авторы полагают, что аналогичные результаты можно ожидать и при замене лантана на кюрий.

В работе [38] изучили тепловые и механические свойства керамик со структурой монацита – матриц для минор-актинидов. Керамические образцы
получали методом горячего прессования (давление 50 МПа, T = 1350 °C). Плотность приотовленных образцов составила ~ 98 %. Изучив механические свойства керамик, авторы установили, что микротвёрдости для твёрдых растворов (La,Eu)PO₄ и для LaPO₄ сопоставимы, трещиностойкость рассматриваемых твёрдых растворов выше, чем у борсиликатных стёкол. Трещиностойкость и микротвердость линейно зависели от содержания европия в составе фаз.

В [39] также рассматривали возможность применения соединений со структурой монацита в качестве матрицы для трёх- и четырёхвалентных радионуклидов. Описано получение керамических образцов соединения сложного состава с помощью холодного прессования и последующего спекания при T = 1450 °C в течение 4 ч. Относительная плотность керамических образцов составила 96 – 97 %.

Из анализа литературы следует, что актуальным является создание высококачественной монацитоподобного керамики строения ДЛЯ практической реализации ее высоких эксплуатационных свойств. В этом материаалов, случае путь OT наанопорошковых синтезируемых с использованием золъ-гель процессов, к микро- и наноструктурированной керамике может стать наиболее оптимальным.

I.6.4. Соединения каркасного строения с тетраэдрическими оксоанионами TO₄

При разработке новых веществ с заданными свойствами, прежде всего, необходимы знания о роли элементов при формирования структуры и их взаимодействии. Наиболее распространенным результатом такого взаимодействия являются трехмерные каркасные соединения (они широко распространены в природе и составляют около 60 % земной коры).

В последние годы установлено очень большое число различных по стехиометрии и классам соединений с мотивом каркаса $\{T_2(XO_4)_3\}^{n}$,

состоящим из двух TO₆ октаэдров и трех XO₄ тетраэдров (так называемый "димер") с заселением полиэдров различными катионами и с разной степенью заполнения полостей каркаса. В зависимости от степени окисления катионов T (от 1+ до 5+) заряд каркаса n- принимает значение от 0 до 4.

Кристаллохимический анализ, выполненный в [40], позволил выделить три "полиморфные" разновидности такого каркасного мотива с различным взаимным расположением TO₆- и XO₄-полиэдров: ромбоэдрическую (тип NaZr₂(PO₄)₃ (NZP)) и кубические (тип граната и тип лангбейнита). Признаком индивидуальности каждой полиморфной разновидности можно считать характер сочленения любого исходного в мотиве октаэдра с ему подобными. В NZP структуре [41] TO₆-полиэдр связан с одним таким же TO₆-полиэдром через три общих тетраэдра. Характерной чертой второй модификации, которая реализуется в гранате [42], следует считать то, что каждый TO₆-октаэдр оказывается связанным с соседним через два XO₄тетраэдра. Третья разновидность реализуется в мотиве минерала лангбейнита [43], в котором также как в ромбоэдрическом существуют "димеры" из двух TO₆- октаэдров и трех XO₄-тетраэдров. Однако, если в ромбоэдрической структуре они параллельны единственной оси $\overline{3}$, то в кубической (тип лангбейнита) они ориентированы по четырем направлениям.

Наиболее существенным следствием различного пространственного расположения TO₆- и XO₄-полиэдров в названных выше полиморфных разновидностях смешанного каркаса является количество и форма возникающих в каркасе пустот: в одном и том же объеме оказывается разное число "посадочных" мест для крупных однозарядных катионов. В первой модификации каркаса (NZP) это четыре места, во второй (гранат) – три, в третьей (лангбейнит) – два. Наиболее многочисленная группа веществ с лангбейнитовым мотивом до недавнего времени была представлена сульфатами. Однако в последние годы проводится все больше исследований по изучению фосфатов с такой структурой.



Минерал коснарит KZr₂(PO₄)₃ открыт в 1991 г. Основные примеси – Na, Rb, Mn, Hf, F. Имеет тригональную сингонию, пр.гр. R³ с (R³, R³ с, R3, P/m) [44].

Соединения со структурой коснарита были синтезированы и исследованы задолго до его открытия.

Структура фосфата NaZr₂(PO₄)₃ изучена в 1968 г [45]. Позднее было получено значительное число соединений и твердых растворов подобного строения.

Ортофосфат NaZr₂(PO₄)₃ имеет ромбоэдрическую симметрию, пр.гр. R **3** с. Он характеризуется каркасным строением с фрагментом постройки $[Zr_2(PO_4)_3]$ (Рис. I.9). Каркасообразующие катионы имеют октаэдрическое окружение. Фосфор входит в тетраэдр. Его могут замещать Si, As, V, Mo, W.



Рис. І.9. Фрагмент структуры NaZr₂(PO₄)₃

Кристаллохимическая формула ромбоэдрических фосфатов с $[T_2(PO_4)_3]^{n}$ -каркасами имеет вид $(M1)^{[6]}(M2)^{[8]}_3\{[L^{[6]}_2(X^{[4]}O_4)]^{n-}\}_{\infty}$, где $\{[L_2(XO_4)]^{n-}\}_{\infty}$ – каркас структуры, L – позиция каркаса; $(XO_4)^{n-}$ – тетраэдрический анионный радикал; M1, M2 – типы внекаркасных катионных позиций; ^[4], ^[6], ^[8] – координационные числа.

Возможные формульные составы каркасов рассчитаны в [46]. При использовании этих данных и с учетом кристаллохимических свойств различных катионов становится возможным прогнозировать химические составы изоструктурных фосфату NaZr₂(PO₄)₃ соединений. Их число чрезвычайно велико. Среди них к настоящему времени многие химические составы реализованы, соединения получены и охарактеризованы, но они представляют незначительную часть от теоретически предсказанных.

Для известных соединений с такой структурой могут реализоваться следующие пространственные группы R³ с, R³, R3, R3₂, Cc, C2/c [47].

Для структуры типа $NaZr_2(PO_4)_3$ характерно явление широкого изоморфизма. В полостях этой структуры могут находиться катионы Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag; Mg, Ca, Sr, Ba; Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; Sc, Fe, Bi, Ce – Lu, Am, Cm; Zr, Hf, Th, U, Np, Pu, в каркасах структуры – V, Nb, Sb, Ta; Ti, Ge, Zr, Hf, U, Np, Pu, Mo, Sn; Al, Sc, Cr, Fe, Ga, Y, In; Gd, Tb, Dy, Er, Yb; Mg; Na, K [48].

Большая представительность индивидуальных соединений и твердых растворов, кристаллизующихся в структурном типе NZP, позволяет рассматривать последний как перспективный для разработки монофазных фосфатно-циркониевых керамик, вмещающих разнообразные катионы ядерных отходов.

Большинство NZP фосфатов имеют высокую термическую устойчивость – не плавятся и не разлагаются при нагревании до 1000 – 1600 °C, обладают малым и ультрамалым тепловым расширением [49 – 57].

Они устойчивы в радиационных полях: γ -внешее (⁶⁰Co), α -внутренее (²³⁸Pu, ²⁴⁴Cm) [55, 58 – 62].

При испытании в воде фосфаты из семейства аналогов NaZr₂(PO₄)₃ являлись устойчивыми, в т.ч. не разрушались при Т до 400 °C и продолжительности испытаний до 2 лет [63-70].

Фосфаты титана, циркония, гафния, тория, урана и плутония вида $A^{I}M_{2}(PO_{4})_{3}$ и $B^{II}_{0.5}M_{2}(PO_{4})_{3}$ могут образовываться в реакциях осаждения,

протекающих в расплавах хлоридов щелочных элементов. Химических разрушений осадков фосфатов после длительного (до нескольких суток) пребывания их в таких расплавах не установлено. Растворимость в расплаве NaCl, KCl, NaCl – KCl (1 : 1) при T = 700 – 800 °C составляет $10^{-3} – 10^{-4}$ моль/кг [71 – 75].

Одна из важных эксплуатационных характеристик фосфатов семейства NaZr₂(PO₄)₃ – это регулируемые характеристики теплового расширения, в т.ч. способность некоторых представителей практически не расширяться при нагревании [76 – 81]. Таких соединений, способных переносить тепловые «стрессы», известно пока очень мало. Однако их число может быть значительно расширено, если в основу их разработки будут положены кристаллохимические принципы.

Модель теплового расширения NZP фосфатов, разработанная Alamo [82], основана на преимущественном вкладе самых слабых связей в поведение кристаллической структуры при нагревании. Например, в ортофосфате Li[Zr₂(PO₄)₃] замещение катиона лития в M1 позициях на более крупный: Na⁺, K⁺ или Cs⁺ "вынуждает" структуру расширяться. В таком случае кристаллохимический фактор "опережает" фактор тепловой.

Известны следующие принципы моделирования составов ортофосфатов с регулируемымыми характеристиками теплового расширения, определяющими снижение значений коэффициентов теплового расширения α и анизотропии теплового расширения:

а) введение катионов с большими ионными радиусами в позиции полости каркасной структуры (М1-позиции);

б) уменьшение катионной заселенности М1-позиций;

в) уменьшение объемов М1-позиции.

В работах [83 – 90] изучается влияние изоморфных замещений катионов в полостях и в катионной части анионного каркаса структуры на тепловое расширение. Однако практически неисследованным остается влияние катионных замещений в анионной части XO₄ каркаса структуры.

При этом необходимо отметить, что возможность создания соединений со смешанными тетраэдрическими оксоанионами XO₄ подтверждается в ряде публикаций [91 – 95].

В настоящей работе исследования NZP соединений проводятся в следующих аспектах:

1) отработки методике получения керамических материалов методом SPS с близкой к 100% относительной плотностью и практически нулевой пористостью;

2) определения термической, гидролитической и радиационной устойчивости в жёстких условиях ускоренных испытаний полученных керамик;

I.6.6. Фосфаты со структурой лангбейнита

Минерал лангбейнит назван в честь А. Лангбейна (A. Lang-bein) из Леопольдхалля. Химический состав, содержание (%): K₂O — 22,2 – 22,7; MgO — 19 – 20; SO₃ — 43 – 58.

В виде кристаллов в природе находится редко. Чаще в виде почковидных масс или рассеянных зерен в соляных месторождениях, а также в виде пластов. Легко плавится. При слабом нагревании становится белым. Обладает пьезоэлектрическими свойствами. В воде растворяется очень медленно.

Минерал лангбейнит – двойной сульфат калия магния $K_2Mg_2(SO_4)_{3,}$ кристаллизуется в кубической сингонии, пр.гр. $P2_13$ (a = 9.920(4) Å, V = 976.2(1) Å³, z = 4) и обладает каркасным строением [96]. В каркасе лангбейнита можно выделить димеры из двух октаэдров (MgO₆) и трех тетраэдров (SO₄).

В кубической структуре минерала лангбейнита все димеры ориентированы по четырем направлениям вдоль непересекающихся тройных осей пр.гр. P2₁3 [97].

В структуре лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ можно выделить две каркасные позиции, в которых располагаются катионы магния и две межкаркасные (в расчете на одну формульную единицу) (Рис. I.10) [98-100], полностью заселенные катионами калия ($KY_{K-O} = 9$). На основании структурных данных, кристаллографическая формула структуры лангбейнита может быть представлена как (M1)^[9](M2)^[9][(L1)^[6](L2)^[6](P^[4]O₄)₃], где L₁, L₂ – позиции в каркасе, M₁, M₂ – межкаркасные позиции, цифры в квадратных скобках обозначают координационные числа катионов.

Катионы различного размера и заряда могут заселять каркасные и межкаркасные позиции [100]:

M1, M2: Na, K, Rb, Tl, Cs, NH₄; Sr, Ba, Pb; Pr, Sm, Yb.

L1, L2: Mg, Mn, Co, Ni, Zn; Al, Fe, Cr, Ti^{III}, Ga, V, Rh, Y, In, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi; Ti^{IV}, Zr, Hf, Sn; Nb, Ta.



Рис. I.10. Фрагмент структуры лангбейнита K₂Mg₂(SO₄)₃

I.6.6.1. Возможные формульные составы соединений, представляющих структурный тип лангбейнита

В работе [102] представлены рассчитанные возможные формульные типы каркасов $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$ и формульные типы соединений с такими каркасами, где Т – это A, B, R, M, C – 1-, 2-, 3-, 4- и 5-валентные элементы, соответственно (Табл. I.2). (Здесь и выше при написании общих формул использованы буквенные обозначения в соответствии с авторскими редакциями [101] и [103]). Далее в работе используются обозначения [102].

Таблица I.2. Возможные формульные составы с каркасом $[T_2(PO_4)_3]^n$, A, B, R, M, C – элементы в степенях окисления от +1 до +5 соответственно.

N	T ₂		Катионы-компенсаторы						
0	$\begin{array}{c} CM \\ C_{3/2}R_{1/2} \\ C_{5/3}B_{1/3} \\ C_{7/4}A_{1/4} \end{array}$								
1	CR C _{4/3} B _{2/3} C _{3/2} A _{1/2} MM	А			Формульн	ые составы	[
2	$\begin{array}{c} C_{1/2}R_{3/2} \\ CB \\ C_{5/4}A_{3/4} \\ MR \\ M_{3/2}B_{1/2} \\ M_{5/3}A_{1/3} \end{array}$	A ₂	В	фо x +	осфатов вида y = 2; x·z _x + y z - заряд n - заряд	а [T _x T _y (PO ₄ y·z _y = m; 9 – 1 ц катиона ц каркаса	$(1)_{3}^{n-1}$ m = 1	n	
3	C _{2/3} B _{4/3} CA MB M _{4/3} A _{2/3} RR		AB	$A_{3/2}R_{1/2}$	A _{5/3} M _{1/3}	A _{7/4} C _{1/4}	A ₃		
4	$\begin{array}{c} C_{1/3}B_{5/3} \\ C_{3/4}A_{5/4} \end{array}$			AR	A4/3M2/3	$A_{3/2}C_{1/2}$	B ₂	A ₂ B	A ₄

$M_{1/2}B_{3/2}$				
MA				
RB				

45

На основе особенности структуры лангбейнита (учитывая ограничение по числу межкаркасных позиций (их две)), установили, что заряды п лангбейнитовых каркасов могут принимать значения от 2 до 4. При этом выполнение условия полной занятости таких позиций (в лангбейните обе приурочены одной позиции межкаркасных катионов к крупной эллипсоидальной полости; при отсутствии этих катионов неизбежно возникают напряжения из-за неравномерности заполнения пространства ТО₆и РО₄-полиэдрами [103-108]) и предопределяет возможные сочетания катионов-компенсаторов при соответствующих зарядах каркасов. Соблюдая эти ограничения, выбираем из табл. 1 формульные типы каркасов, которые могут иметь следующие катионные составы, выделенные в Табл. І.З, и в которых формально возможно образование соединений со структурой лангбейнита.

Таблица I.3. Рассчитанные формульные типы фосфатов $T_a T_b [T_x T_y (PO_4)_3]$ с ожидаемой структурой лангбейнита, A, B, R, M, C – элементы в степенях окисления от +1 до +5 соответственно, n – заряд каркаса.

	[T _x T _y]	Формульные типы фосфатов.					
n		Катионные композиции.					
2	$C_{1/2}R_{3/2}$	$A_2(C_{1/2}R_{3/2})$					
	CB	$A_2(CB)$					
	C _{5/4} A _{3/4}	$A_2(C_{5/4}A_{3/4})$					
	MR	$A_2(MR)$					
	$M_{3/2}B_{1/2}$	$A_2(M_{3/2}B_{1/2})$					
	M _{5/3} A _{1/3}	$A_2(M_{5/3}A_{1/3})$					

	C _{2/3} B _{4/3}	$C_{1/4} A_{7/4} \left(C_{2/3} B_{4/3} \right)$	$M_{1/3}A_{5/3}(C_{2/3}B_{4/3})$	$R_{1/2}A_{3/2}(C_{2/3}B_{4/3})$	BA(C _{2/3} B _{4/3})
	CA	C _{1/4} A _{7/4} (CA)	M _{1/3} A _{5/3} (CA)	R _{1/2} A _{3/2} (CA)	BA(CA)
3	MB	C _{1/4} A _{7/4} (MB)	M _{1/3} A _{5/3} (MB)	R _{1/2} A _{3/2} (MB)	BA(MB)
	RR	C _{1/4} A _{7/4} (RR)	$M_{1/3}A_{5/3}(RR)$	$R_{1/2}A_{3/2}(RR)$	BA(RR)
	$M_{4/3}A_{2/3}$	$C_{1/4} \; A_{7/4} (M_{4/3} A_{2/3})$	$M_{1/3}A_{5/3}(M_{4/3}A_{2/3})$	$R_{1/2}A_{3/2}(M_{4/3}A_{2/3})$	$BA(M_{4/3}A_{2/3})$
	$C_{1/3}B_{5/3}$	$C_{1/2}A_{3/2}(C_{1/3}B_{5/3})$	$M_{2/3}A_{4/3}(C_{1/3}B_{5/3})$	$RA(C_{1/3}B_{5/3})$	$B_2(C_{1/3}B_{5/3})$
	C _{3/4} A _{5/4}	$C_{1/2}A_{3/2}(C_{3/4}A_{5/4})$	$M_{2/3}A_{4/3}(C_{3/4}A_{5/4})$	$RA(C_{3/4}A_{5/4})$	$B_2(C_{3/4}A_{5/4})$
4	$M_{1/2}B_{3/2}$	$C_{1/2}A_{3/2}(M_{1/2}B_{3/2})$	$M_{2/3}A_{4/3}(M_{1/2}B_{3/2})$	$RA(M_{1/2}B_{3/2})$	$B_2(M_{1/2}B_{3/2})$
	MA	C _{1/2} A _{3/2} (MA)	M _{2/3} A _{4/3} (MA)	RA(MA)	B ₂ (MA)
	RB	C _{1/2} A _{3/2} (RB)	M _{2/3} A _{4/3} (RB)	RA(RB)	$B_2(RB)$

Очевидно, что количество соединений семейства лангбейнитоподобных фосфатов при различных сочетаниях катионов в составе каркасов (n = 2, 3, 4) и катионов-компенсаторов может быть большим. В состав каркасов могут входить совместно: 3- и 5-, 2- и 5-, 1- и 5-, 3- и 4-, 2- и 4-, 1- и 4-, 3- и 3-, 2- и 3-валентные элементы. Возможно существование и более сложных составов при неизменном условии $\sum T_i = 2$.

Несмотря на формальный подход, вышеприведенная классификация может служить ориентиром для исследователей с целью получения веществ с ожидаемой структурой.

I.6.6.2. Перспективность применения соединений со структурой лангбейнита

Ортофосфаты каркасного строения интересны с научной И С практической Перспективность исследований точки зрения. таких соединений обусловлена рядом присущих им физико-химических свойств: высокой термической, гидролитической, радиационной устойчивостью, стабильностью расплавах каталитической В щелочных элементов, активностью.

Использование кристаллохимических знаний по отношению к фосфатам с различными типами структур представляет интерес как для

46

фундаментальных исследований – понимания взаимосвязи между химическим составом, строением и свойствами соединений, так и для исследований прикладного характера – поиска новых материалов с практически важными свойствами (керамика с регулируемым тепловым расширением, катализаторы, материалы для иммобилизации радиоактивных материалы, люминофоры, отходов, химические сенсоры, оптические материалы биотехнологий и т.д.).

Каркасные фосфаты рассматриваются как перспективные формы монофазных керамик, вмещающих разнообразные катионы ядерных отходов. При их "конструировании" кристаллохимический принцип, положенный в основу системного анализа фосфатов, является основополагающим. Знания в области изоморфизма катионов, имеющего место в той или иной структуре, позволяют сделать выбор структуры для данной конкретной системы, внести соответствующие изменения (дополнения) в ее катионный состав для адаптации его к выбранной кристаллической модификации.

Наиболее изученными в этом отношении являются фосфатные кристаллические соединения со структурой минерала коснарита (или со структурой NaZr₂(PO₄)₃, NZP) как основа отверждающей матрицы для включения разного сорта радионуклидов и нерадиоактивных, так называемых, "технологических" компонентов отходов.

Структура лангбейнита также в последние годы привлекает внимание специалистов, занимающихся отверждением отходов ядерных технологий [109]. Ee дальнейшее исследование представляется, несомненно, перспективным и способствующим решению целого ряда научных и практических задач. Фосфаты лангбейнитового строения представляют разработкой интерес керамических В связи с материалов ДЛЯ концентрирования и утилизации отходов с высоким содержанием щелочных пироэлектрохимической элементов (отходов технологии регенерации облученного оксидного уран-плутониевого топлива, цезиевых реэкстрактов при переработке ОЯТ и т.д.). Соединения подобного типа обладают более высокими, чем в случае ромбоэдрических фосфатов, концентрациями щелочных элементов и лантаноидов в их составе. Структура лангбейнита изза геометрических ограничений диффузии межкаркасных катионов может выполнять роль "ловушки", удерживающей опасные радионуклиды от распространения в окружающую среду.

I.6.6.3. Известные ортофосфаты со структурой лангбейнита

Фосфаты с каркасом $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$, n = 2

В большинстве известных фосфатов со структурой лангбейнита каркасообразующими являются небольшие многозарядные катионы Ti^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , (хотя могут выступать и более крупные Y, Gd [110-114], Bi [115-116]), а полости заселены крупными малозарядными катионами Na⁺, K⁺, Ba²⁺: $KTi_2(PO_4)_3$ [117-119], $K_{1.75}Ti_2(PO_4)_3$ [120], $K_2Ti_2(PO_4)_3$ [121-124], Na₂CrTi(PO₄)₃, Na₂FeTi(PO₄)₃ [125-127]. Также известны соединения с цирконием и гафнием, при этом в качестве каркасообразующих наряду с цирконием выступают более крупные катионы иттрия, гадолиния или висмута: $K_2YZr(PO_4)_3$ [128-130], $K_2GdZr(PO_4)_3$ [131-133], $K_2BiHf(PO_4)_3$ [134].

Каркасообразующая роль катионов трехвалентных элементов может быть показана на примере фосфатов с каркасами $[RZr(PO_4)_3]^{2-}$, которые представлены в литературе формульным типом $A^1_2RZr(PO_4)_3$, где R = Cr, Fe, Ga, In, Y, Gd [133]. В зависимости от типа катионов-компенсаторов, они кристаллизуются в двух структурных типах: NZP для R = Cr, Fe, Ga, In и $A^1 =$ Na, и лангбейнита для R = Fe, Ga, Cr, Y, Gd, A = K, Cs. Для фосфата $K_2GaZr(PO_4)_3$ установлено существование двух полиморфных модификаций: низкотемпературной тригональной (структура NZP) и высокотемпературной кубической (структура лангбейнита) [135].

В работе [136] были получены фосфаты состава $K_2LnZr(PO_4)_3$ с Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Синтезированные соединения представляли белые (Eu, Gd, Dy, Ho,Y, Tm, Yb, Lu) или слабоокрашенные (Pr – зеленый, Sm – желтый, Er – розовый) порошки. На рентгенограммах всех образцов присутствовали рефлексы отражения, характерные для фосфата K₂YZr(PO₄)₃, кристаллизующегося в структуре лангбейнита (JCPDS 79-2444). В случае образцов с лантаном, церием и неодимом наряду с рефлексами лангбейнитовой фазы наблюдалось также присутствие рефлексов отражения двойного фосфата калия циркония KZr₂(PO₄)₃ (NZP) и простого фосфата соответствующего лантаноида LnPO₄ (монацит).

Фосфаты с каркасом $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$, n = 3

По фосфатам с зарядом каркаса n = 3 имеется незначительное количество данных. В [137] проведено исследование структуры фосфатов вида ABaIn₂(PO₄)₃, где A = K, Rb, Cs методом рентгеновской дифракции. Структура уточнена в рамках пространственной группы P2₁3. По полученным данным катионы в полостях структуры располагаются упорядоченно: барий занимает одну из межкаркасных позиций, щелочной элемент, соответственно, другую.

Изучены также структуры фосфатов KBaFe₂(PO₄)₃ [138] и KBaCr₂(PO₄)₃ [139] по данным порошковой нейтронографии. Авторами установлено, что полученные фосфаты изоструктурны минералу лангбейниту, пр.гр. P2₁3. Для них проведено исследование магнитных свойств методом мессбауэровской спектроскопии.

В [1400] описаны фосфаты вида ABR₂(PO₄)₃, где A = K, Rb, Cs, Tl; B = Sr, Ba; R = Cr, Fe. Для некоторых из них представлены таблицы индицирования и построены зависимости параметров элементарной ячейки от радиусов щелочного катиона.

В целом следует отметить, что представленные в литературе фосфаты со структурой лангбейнита имеют заряд каркаса n = 2, 3 и описываются каркасами вида $[RM(PO_4)_3]^{2-}$, $[RR(PO_4)_3]^{3-}$. Известные фосфаты лангбейнитовой модификации содержат в межкаркасных позициях структуры крупные катионы A = Na, K, Rb, Cs, Tl; B = Ba. В позиции каркаса входят следующие элементы: R = Cr, Fe, Ga, In, Y, Gd, Er, Yb; M = Ti, Sn, Zr,

Hf.

Для прогнозирования с достаточной степенью вероятности существования соединений в той или иной структуре необходимы структурные исследования: анализ заселенностей кристаллографических позиций, знание их размеров, координационного окружения катионов, занимающих эти позиции; условий и возможности заселения вакантных позиций структуры (если таковые имеются); важнейшую роль при "конструировании" каркасов со сложным катионным составом играет природа катионов (радиусы, заряды, электроотрицательности).

Основываясь на полученных экспериментальных данных о новых соединениях, а также на литературных сведениях, в [141-144] установили роль размерного фактора (радиуса катионов), определяющего возможность образования каркасных фосфатов кубической структуры. Различие размеров каркасообразующих катионов и катионов-компенсаторов находится в интервале $\Delta r = 0.56 - 1.11$ Å. Эта эмпирически установленная зависимость позволяет моделировать новые составы фосфатов любой сложности с ожидаемой лангбейнитовой структурой.

I.7. Требования, применяемые к матрицам с включениями компонентов РАО

В настоящее время разрабатываются различные минеральные матричные материалы. Многие распространенные минералы (например, титано-, цирконосиликаты и некоторые другие) обладают большой изоморфной емкостью по отношению к многим тяжелым и радиоактивным элементам и высокой устойчивостью. Задача состоит в том, чтобы среди природных минералов с высокой изоморфной емкостью подобрать такие, которые способны концентрировать в себе элементы РАО. Выбор минералов для матричных материалов необходимо осуществлять в соответствии с принципом фазово-химического соответствия для конкретной геологической формации, в которой создается могильник РАО.

В соответствии с этим принципом для минимизации диффузии радионуклидов из матрицы в окружающую среду она должна быть максимально близка по химическому и фазовому составу породам мест захоронения РАО и стабильна в условиях земной коры, т.е. находиться в состоянии термодинамического равновесия с вмещающими породами. При соблюдении принципа фазово-химического соответствия на границе раздела "упаковка РАО – вмещающая порода" не происходит никаких химических и иных реакций, приводящих к выносу радионуклидов из матрицы. Кроме того, материалы, применяемые для изготовления таких матриц, должны обладать следующими свойствами:

- высокой механической прочностью в течение длительного времени;
- высокой термической устойчивостью;
- малым коэффициентом теплового расширения;
- устойчивостью к радиационным воздействиям;
- высокой химической стойкостью;
- высоким коэффициентом поглощения излучения;
- высокой влагостойкостью и водонепроницаемостью.

I.8. Использование перспективной технологии формирования керамик методом SPS для улучшения качеств и свойств полученной керамики.

Для уменьшения химической, гидролитической активности матриц и увеличения их инертности и физических характеристик наиболее подходящим является формирование из поликристаллическиех прекурсоров керамических компаундов.

На данный момент известно множество способов получения керамик из неорганических соединений: холодное прессование с последующим отжигом (с добавками присадок, понижающих температуру спекания и оптимизирующих процесс), горячее прессование, горячее изостатическое прессование, спеканием под воздействием разогрева от приложенного внешнего электро-магнитного поля, электроимпульсное спекание и другие.

В последние годы возрастает интерес к процессу Spark Plasma Sintering (SPS) для получения керамических материалов для атомных технологий. Одно из достоинств этого метода, особенно существенное при работе с радиоактивными материалами, это сокращение времени процесса (по сравнению с традиционными технологиями).

Так композит Nd2O3-Nb (Nd2O3 моделирует Am2O3) получен в [145] методом SPS при T = 1600 °C за t = 5 мин. Авторы [146,147] получили этим методом керамики CeO2-W и UO2-W при T = 1500 °C за t = 20 мин. В литературе имеется информация о получении за t = 1 - 4 мин композитов на основе Dy2O3 с карбидами и нитридами Ti, Zr (T = 1500 – 1700 °C) [148], керамик на основе сложных оксидов состава Y2.5Sm0.5Al5O12 со структурой граната (Tsintering = 1400°C, tsintering = 6.5 min; the relative density was 99.6%) [1499]. Для недавно обсуждаемой в работе [1500] циркониево-фосфатной матрицы в качестве кандидата IMF, способной включать в свой состав наряду с Pu, Np, Am, Cm [151, 152] и компоненты отходов [153, 154], метод SPS также является перспективным. Базовые соединения такого класса соединений (со структурой NaZr2(PO4)3) получены этим методом за интервалы времени от 3 до 12 мин при 880 – 1200 °C [155-159].

Однако необходимо отметить, что работ по спеканию керамиккандидатов IMF с использованием высокоскоростных процессов пока остается мало. В то же время отмечаем, что SPS метод для получения материалов другого назначения приобретает все большую популярность [160]. Количество ежегодно публикуемых статей растет в геометрической прогрессии.



Глава II. Методика проведения эксперимента

II.1 Методы получения исследуемых соединений

Выбранные оксидные и фосфатные объекты исследования могут быть получены как методом золь-гель синтеза, так и методом твердофазных реакций. В данной работе применялся, в основном, метод золь-гель синтеза, как позволяющий получать соединения с субмикронным размером частиц с наименьшим количеством крупных агломератов и гомогенностью такого распределения. Данный параметр положительно сказывается на полученни керамик и их свойствах.

Для получения керамических объектов исследования применяли метод высокоскоростного электро-импульсного спекания (ЭИПС, SPS-Spark Plasma Sintering). Несколько объектов исследования были получены методом горячего изостатического прессования в лаборатории ANSTO (Австралия) сравнительного анализа поведения выбранных ДЛЯ поликристаллических объектов исследования co структурой типа коснарита в процессе спекания и микроструктуры полученных керамик.

II.1.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись фосфаты, силикаты и вольфраматы минералоподобного каркасного строения. Использованные структурные типы соединений: флюорит, поллуцит, NZP-тип, лангбейнит, монацит и ксенотим. Выбранные структуры образуют пары родственных по строению и свойствам объектов исследования: сложные оксиды флюорит-поллуцит, солевые соединения NZP-лангбейнит и монацит-ксенотим.

Соединения NZP-типа, лангбейнитовой и поллуцитовой природы рассматривались в аспекте консолидации Cs, Sr, Ba и Ln, соединения со структурой флюорита, монацита и ксенотима – в аспекте создания матриц для трансмутации (дожигания) или иммобилизации MA.

Выбор объектов исследования был обусловлен радиохимической проблемой исследований, безопасной направленностью a именно консолидации и изоляции от биосферы радионуклидов Cs+, Sr2+, Ln3+ совместно и индивидуально. Моделировались составы, характеризующиеся максимальной удельной катионной ёмкостью целевых ионов. Подбирались структуры, обладающие высокой термической и фазовой стабильностью с минимальным количеством (или отсутствием) фазовых переходов, способные выдержать гидролитические испытания в динамических условиях и облучение ТМЗИ:

1. Фосфаты со структурой типа NZP.

Ca0.25Sr0.25[Zr2(PO4)3]

Sr0.5[Zr2(PO4)3]

2. Фосфаты и вольфраматы со структурой лангбейнита.

Cs2[Mg2(WO4)3]

Cs1.5Sm0.5[MgZr(PO4)3] (*)

Cs1.5Sm0.5[Al2(PO4)3] (*)

KCs0.5Sm0.5[MgZr(PO4)3] (*)

KCs0.5Sm0.5[Al2(PO4)3] (*)

K1.2Cs0.5Sm0.3[Mg0.8Zr1.2(PO4)3] (*)

KCs0.7Sm0.3[Mg0.8Zr1.2(PO4)3] (*)

K0.7CsSm0.3[Mg0.8Zr1.2(PO4)3] (*)

K1.4Cs0.3Sm0.3[Mg0.8Zr1.2(PO4)3] (*)

K1.4Cs0.5Sm0.1[Mg0.6Zr1.4(PO4)3] (*)

K1.2Cs0.7Sm0.1[Mg0.6Zr1.4(PO4)3] (*)

3. Сложные оксиды со структурой поллуцита.

Cs0.5Ba0.5[Li0.75Al0.75P1.5O6] (*)

Ряд Cs1-xBax[LixZn1-xAl0.5P1.5O6]:

x=0.125 Cs0.875Ba0.125[Li0.125Zn0.875Al0.5P1.5O6] (*)

x=0.25 Cs0.75Ba0.25[Li0.25Zn0.75Al0.5P1.5O6] (*)

x=0.5 Cs0.5Ba0.5[Li0.5Zn0.5Al0.5P1.5O6] (*)

x=0.8 Cs0.2Ba0.8[Li0.8Zn0.2A10.5P1.5O6] (*)

4. Сложные оксиды со структурой флюорита.

ZrO2+x(mol.)LnO1.5, где Ln = Sm (x=0.22; 0.25; 0.27), Yb (x=0.22, 0.25, 0.30)

5. Сложные оксиды со структурой ксенотима.

Ряд YxGd1-xPO4:

x=1.0 YPO4

x=0.95 Y0.95Gd0.05PO4 (*)

x=0.9 Y0.9Gd0.1PO4 (*)

x=0.85 Y0.85Gd0.15PO4 (*)

x=0.8 Y0.8Gd0.2PO4 (*)

x=0.75 Y0.75Gd0.25PO4 (*)

Всего было получено 30 индивидуальных соединения и твёрдых раствора, из них 20 синтезированы впервые (выделены символом *).

II.1.2 Выбор и квалификация используемых реактивов

При выполнении диссертационной работы использовались реактивы квалификаций ХЧ, ЧДА и ОСЧ. Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе задачам.

II.1.3 Метод синтеза

Все фосфорсодержащие соединения были получены с использованием золь-гель технологий на начальной стадии смешения растворов или твёрдофазным методом. Часть синтезов проводилась с применением ультразвуковой активации (при смешении реагентов) или органических комплексообразователей (метод Pechini).

<u>Метод осаждения из растворов.</u> Нерастворимые в воде оксиды (MgO, CdO, Ln_2O_3) и карбонат (Li₂CO₃) растворяли в концентрированной азотной кислоте HNO₃ до реакции среды (pH = 1).

К смеси растворов соответствующих солей металлов, взятых в стехиометрических количествах, медленно (по каплям при постоянном перемешивании и нагревании при температурах 60-100 °C) или мгновенно добавляли раствор фосфорной кислоты или дигидрофосфата аммония. В некоторых опытах добавляли водный раствор аммиака $NH_{3(водн)}$ до получения необходимой кислотности среды (pH = 5, 7, 9). Полученный раствор смеси солей и комплексообразователя перемешивали 40-60 минут. Полученный гель высушивали при 90-120 °C. Сухой остаток нагревали последовательно при 600, 800, 900 °C (до 700, 1000 °C в некоторых опытах) в течение 24 ч (48, 72 ч в некоторых опытах), чередуя с промежуточным диспергированием (в т.ч. с изопропиловым спиртом i-PrOH) в агатовой ступке (Рис. II.1). Нагревание образцов проводили на воздухе в фарфоровых тиглях с использованием печей электросопротивления с проволочным нагревателем.

Реагенты и катионы смешиваются в следующих соотношениях:

Соединения со структурой лангбейнита: $3A^{+}_{(p-p)} + Ln^{3+}_{(p-p)} + 4R^{3+}_{(p-p)} + 6PO_{4}^{3-}_{(p-p)}$ $2\{A_{1.5}Ln_{0.5}[RR(PO_{4})_{3}]\}_{(p-p)};$ $3A^{+}_{(p-p)} + Ln^{3+}_{(p-p)} + 2B^{2+}_{(p-p)} + 2M^{4+}_{(p-p)} + 6PO_{4}^{3-}_{(p-p)}$ $2\{A_{1.5}Ln_{0.5}[MB(PO_{4})_{3}]\}_{(p-p)};$ $2\{A_{1.5}Ln_{0.5}[MB(PO_{4})_{3}]\}_{(p-p)};$ $2\{A_{1.5}Ln_{0.5}[MB(PO_{4})_{3}]\}_{(p-p)} + 13B^{2+}_{(p-p)} + 7M^{4+}_{(p-p)} + 30PO_{4}^{3-}_{(p-p)}$ $10\{A_{1.2}Ln_{0.8}[M_{0.7}B_{1.3}(PO_{4})_{3}]\}_{(p-p)};$ $2A^{+}_{(p-p)} + 2Ln^{3+}_{(p-p)} + 3B^{2+}_{(p-p)} + M^{4+}_{(p-p)} + 6PO_{4}^{3-}_{(p-p)}$ $2\{ALn[M_{0.5}B_{1.5}(PO_{4})_{3}]\}_{(p-p)};$ где A = K, Rb, Cs; Ln = Sm; M = Zr; B = Mg; R = Fe. *Coedunenus co структурой поллуцита:*

2MgCl₂ +Sm(NO₃)₃ +H₃PO₄ $\xrightarrow{T,\tau}$ Sm[Mg₂PO₆] +NO₂↑ +HCl↑ +H₂O; ANO₃ +BCl₂ +0.5R(NO₃)₃ +1.5H₃PO₄ $\xrightarrow{T,\tau}$ A[B^IR_{0.5}P_{1.5}O₆] +NO₂↑ +HCl↑ +H₂O; где A = Cs; B^I = Mg, Zn, Cu, Cd; R = Al, Cr, Fe; CsNO₃ + Li₂CO₃ +2H₃PO₄ $\xrightarrow{T,\tau}$ Cs[LiP₂O₆] +NO₂↑ +CO₂↑ +H₂O;

Остальные соединения были синтезированы по аналогичному

57

процессу. Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки, цвет которых зависел от природы катионов.

методу Pechini синтез проводили следующим По образом: В предварительно смешанные растворы солей металлов добавляли заданное количество лимонной кислоты (в молярном соотношении 1 : 15). После этого перемешивании добавили медленно ПО каплям при постоянном дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄ и этиленгликоль (молярное соотношение лимонной кислоты и этиленгликоля – 1 : 4). Продолжали перемешивание смеси в течение 40-60 минут. При нагревании полученной смеси до 100 °C происходило взаимодействие между лимонной кислотой и этиленгликолем (этерификация), в результате чего образовался вязкий гель. Полученный гель высушивали при 150 °C, а затем нагревали в течение суток при 350 °C, в результате чего получили твердое вещество черного цвета, которое затем было диспергировано. Дальнейшую температурную обработку проводили при 600, 800, 900, 1000 °C в течение 24 ч, чередуя с промежуточным диспергированием (в т.ч. с изопропиловым спиртом i-PrOH) в агатовой ступке (Рис. II.1).

В <u>методе синтеза из твердых реагентов</u> в качестве исходных реагентов выступали кристаллические соли металлов – нитраты, хлориды, карбонаты или оксиды. Источником фосфат-ионов служил дигидроортофосфат аммония (NH₄H₂PO₄). Твердофазный синтез включал в себя несколько стадий: на первой стадии механическую смесь исходных реагентов измельчали в ступке и выдерживали в течение суток при температуре 200-300°C для разложения дигидрофосфата аммония.

Далее смесь подвергали термической обработке в течение суток при 600, 800, 1000°С с промежуточным диспергированием на каждой стадии (Рис. II.1).

58



Рис. II.1. Схема синтеза.



II.2.1 Рентгено-фазовый анализ

Рис. II. 2. Дифрактометр Shimadzu XRD- 6100

Рентгенофазовый анализ основан на дифракции рентгеновских лучей, пропускаемых через кристалл. Дифракция является результатом когерентного рассеяния лучей электронами атомов кристаллической решётки. Поскольку длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями в кристаллах, при прохождении рентгеновского излучения через вещество возникает дифракционная картина.

Рентгенограммы полученных образцов регистрировали при комнатной температуре на дифрактометре LabX XRD-600 (CuK_{α} фильтрованное излучение, $\lambda = 1.5406$ Å) (фирмы Shimadzu) в интервале углов 20 от 10⁰ до 55⁰.

Из значений 2θ, отвечающих положению дифракционных максимумов на рентгенограммах, определены межплоскостные расстояния d по формуле Вульфа – Брэгга: 2dsinθ = nλ

где n – целое число, определяющее порядок отражения; λ - длина волны.

Интенсивность дифракционных максимумов оценивалась по 100бальной шкале. Для этого высоту наибольшего рефлекса принимали за 100% и относительные интенсивности остальных оценивали по пропорции. Индицирование рентгенограмм исследуемых образцов проводили на основании структурной аналогии с описанными в литературе соединениями. Параметры элементарных ячеек полученных фаз уточнялись методом наименьших квадратов. При обработке рентгенограмм использовали базу данных порошковой дифрактометрии PDF JCPDS, кристаллографическую базу ICSD/RETRIVE (ver. 2.01 by Dr. Michael Berndt 1990-1997), а также оригинальную литературу.

Используя программное обеспечение Тораз, проводили уточнение изучаемых поликристаллических соединений структуры методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда). Основной целью при уточнении структуры является установление максимального соответствия между экспериментальной И теоретической Ha основе модели предполагаемой рентгенограммами. структуры рассчитывается теоретическая рентгенограмма. Вычисление (уточнение) параметров кристаллической решетки, а именно - межплоскостных расстояний И углов между атомными плоскостями, изучаемого кристаллического соединения осуществляется применением с статистических моделей.

Метод Ритвельда проводится в два шага: 1) описание профиля рентгенограммы; 2) уточнение структурных параметров по интегральным интенсивностям. Для описания профиля пиков используют аналитические функции, такие как, функция Войта, функция Пирсона и др. Уточнение кристаллической параметров структуры И параметров формы дифракционных максимумов для конкретной рентгенограммы можно проводить, применяя эти функции. Для описания профиля пиков в работе оперировали функцией Пирсона VII, представляющей собой линейную комбинацию функций Коши-Лоренца и Гаусса. Данная функция хорошо описывает форму пика, а также удобна с программной точки зрения. В ходе проведения процедуры уточнения структуры был произведен расчет параметров, характеризующих асимметрию пика, координат атомов, их

61

заселенности, а также индивидуальных тепловых параметров. Используя известные структурные данные подобных соединений, были заданы начальные координаты атомов. Кристаллическую структуру образцов уточняли увеличением числа определяемых параметров до момента стабилизации значений R-факторов при неизменном графическом моделировании фона.

Полнопрофильные измерения проводились также с помощью Shimadzu XRD-6000 с излучением CuK $\alpha_{1,2}$ (1 кВт), диапазон углов 20 - 4-120° при выдержке 12 сек/точкас шагом 0.02°.

II.2.2 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДTA) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, ЧТО регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу.

Экспериментальный сигнал от двух ячеек измеряется одновременно. Поскольку ячейки сконструированы максимально симметрично, все, не относящиеся непосредственно к образцу связанные с переносом тепла процессы, действуют на них одинаково, и могут быть исключены из рассмотрения путем вычитания сигнала от ячейки сравнения из сигнала от ячейки с образцом. Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции или другого процесса в образце.

Съемки ДТА были проведены на приборе Shimadzu DTG-60H в интервале температур 298-1373 К в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 К /мин.



Рис. II.3. Shimadzu DTG-60H

II.2.3 Растровая электронная микроскопия с микроэлементным анализатором

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) использует сфокусированный пучок электронов высокой энергии для генерации разнообразных сигналов на поверхности твердых образцов.

Сигналы, возникающие при взаимодействи электронов с образцом, раскрывают информацию об образце, включая внешнюю морфологию (текстуру), химический состав, кристаллическую структуру и ориентацию материалов, из которых состоит образец. В большинстве случаев данные собираются на выбранной области поверхности образца, после чего из них создаются 2-мерные изображения, которые отображают пространственные изменения свойств. Области шириной приблизительно от 1 см до 5 микрон могут быть отображены в режиме сканирования с использованием традиционных методов СЭМ (увеличение в диапазоне от 20Х до приблизительно 30000Х, пространственное разрешение от 50 до 100 нм). СЭМ также может выполнять анализ выбранных точек на образце; этот особенно полезен при качественном подход ИЛИ количественном определении химических составов кристаллической структуры И ориентации кристаллов.

Микрофотографии и элементные карты частиц были сняты на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-IT3000LV с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments Aztec в высоком вакууме с напряжением 20 кВ.



Рис. II.4. РЭМ+РМА JEOL JSM-IT3000LV

II.2.4 ИК-спектроскопия

Фурье-ИК-спектроскопия (Фурье-ИКС) – широко известная и идентификации проверенная технология анализа ДЛЯ неизвестных химических веществ. Метод основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредствомпроцесса поглощения и в результате дает набор диапазонов, называемый спектром (данный спектр уникален для химического вещества и служит «молекулярным отпечатком»). Помимо того, что Фурье-ИКС – это широко применимый метод, в ней используется анализ присущих свойств химического вещества, благодаря этому Фурье-ИКС подходит для сопоставления со спектральной библиотекой. С помощью обширной базы данных подход сопоставления со спектральной библиотекой дает возможность быстро идентифицировать тысячи химических веществ на основании их уникального «молекулярного отпечатка».

Кроме того, что поглощение характерно для отдельных групп атомов, его интенсивность прямо пропорциональна их концентрации. Таким образом, измерение интенсивности поглощения дает после простых вычислений количестводанного компонента в образце.

По своим возможностям метод почти универсален. ИК Фурьеспектроскопия используется для определения содержания различных органических и неорганических веществ и их соединений в твердых, жидких и газообразных образцах (продуктах питания, почвах, металлах и их сплавах, полимерах и т.д.).

ИК-спектры поликристаллических образцов были получены на спектрометре Shimadzu FTIR-8400s с таблеток с КВr диаметром 15 мм. Диапазон волновых чисел

- 400 - 4000 см⁻¹, спектральное разрешение - 2 см⁻¹. В 200-250 мг порошка КВг был добавлен 1% (масс) образца. Прессование осуществлялось

65

гидравлическимпрессом с усилием 8 тонн в вакуумируемой пресс-форме.



Рис. II.5. Shimadzu FTIR-8400s

II.2.5 Получение керамических материалов

Керамические образцы $\emptyset 10$ мм и высотой 3-5 мм получали методом ЭИПС с помощью установки «Dr. Sinter model SPS-625». Спекание проводили в вакууме, в графитовых пресс-формах, при давлении P = 70 МПа, путем нагрева со скоростью 200 °С/мин до температуры 560 °С и далее до температуры 1140 °С со скоростью 50 °С. Выдержка при температуре спекания отсутствовала, общее время процесса спекания составило ~ 18 мин.



Рис. П.6. Принципиальная схема установки электроимпульсного спекания

II.2.6 Спектроскопия диффузного отражения

Измерение спектров диффузного отражения поликристаллических образцов производился на оптической схеме, включающей в себя галогеновую лампу – источник излучения (2,0 – 4,5 эВ), монохроматор, систему формирования профиля монохроматизированного светового пучка, интегрирующую сферу и ФЭУ с блоком АЦП. Образец помещался внутрь интегрирующей сферы перпендикулярно падающему пучку. Детектор располагался под углом 90° к линии соединяющей входное отверстие сферы и образец. Для определения оптической ширины запрещенной зоны кристаллических полупроводников использовалась функция Кубелка-Мунка $F(R_{\infty})$, которая пропорциональна коэффициенту поглощения α :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$
(2)

где $R_{\infty} = \frac{I_{sample}}{I_{standard}}$ - относительное диффузное отражение;

k – величина, пропорциональная натуральному коэффициенту экстинкции образца, определяемому законом Ламберта-Бэра;

s – коэффициент рассеяния, который предполагается не зависящим от длины волны.

Коэффициент поглощения ($\alpha \sim \frac{k}{s}$) для прямозонного полупроводника связан с шириной запрещенной зоны соотношением:

$$(\mathbf{\alpha}\mathbf{h}\mathbf{\nu})^2 = \mathbf{C}'(\mathbf{h}\mathbf{\nu} - \mathbf{E}_{\mathbf{g}}) \quad (3)$$

где α - коэффициент поглощения образца, λ - длина волны, h - постоянная планка, С' - коэффициент пропорциональности (константа), v - частота падающего света.

На графике $F(R_{\infty})^2 = f(hv)$ выделяется линейный участок, который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения соответствует величине E_g .

II.2.7 Гидролитические испытания

Испытания по выщелачиванию Cs⁺ проводились в динамическом (аппарат Сокслетта) и статическом режимах. Испытываемый образец в виде поликристаллического порошка (полученный при температуре 1000 °C (сутки)) прессовался (давление 140 кг/см², продолжительность 4 мин.). Полученная цилиндрическая «таблетка» повторно обжигалась при температуре 1000 °C (сутки).

При динамических условиях испытания образец в аппарате Сокслетта заливался 300 мл дистиллированной воды. Испытания проводили в течение 28 суток при температуре 90 °C. Отбор проб объёмом 5 мл проводили на 0 (дистиллированная вода, проба сравнения), 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28 сутки.

При статических условиях испытания образец в плоскодонной колбе заливался 300 мл дистиллированной или «морской воды» (катионный состав эквивалентен составу вод Балтийского моря). Испытания проводили при комнатной температуре в течение 28 суток. Отбор проб объёмом 5 мл проводили на 0, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 17, 21, 28 сутки.

Bce полученные пробы исследовались методом атомно- Cs^+ . адсорбционного анализа определения концентраций С целью выщелачиваемого из испытуемого соединения. По полученным данным строились графические зависимости скорости выщелачивания от времени и определялись минимальные скорости выщелачивания.

II.2.8 Атомно-абсорбционный анализ

Метод основан на поглощении ультрафиолетового или видимого излучения атомами газов. Определения концентрации цезия проводились на спектрофотометре Analyst 603 (фирмы Perkin Elmer).

Источником света в ААС служит лампа с полым катодом, испускающая свет, имеющий очень узкий интервал длин волн, порядка 0,001нм. Линия

поглощения определяемого элемента несколько шире испускаемой полосы, что позволяет измерять линию поглощения в ее максимуме.

II.2.9 Радиационные испытания

Радиационные испытания проводили на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций Объединённого Института Ядерных Исследований, г. Дубна. В ходе экспериментов керамики облучили многозарядными ионами Xe^{+26} энергией 167 МэВ до флюенсов в интервале $1\cdot 10^{12} - 3\cdot 10^{13}$ см⁻².





Рис. II.7. Общий вид циклотрона ИЦ-100 и системы аксиальной инжекции и канала облучения

Глава III. Результаты и их обсуждение

<u>III. 1 Оптимальные условия синтеза выбранных объектов исследования</u> <u>в монофазном виде</u>

Контроль фазообразования порошка проводили методом РФА после каждой стадии термической обработки. Проанализировав данные предварительного синтеза, был сделан выбор нижеследующих объектов исследования (из списка заявленных) последующего синтеза керамических образцов и исследования микроструктуры, термической, гидролитической и радиационной устойчивости как <u>монофазных</u> продуктов, обладающих наибольшей катионной ёмкостью по целевым ионом Cs, Sr, Ln из полученных поликристаллических соединений на предварительном этапе работы.

Фосфаты со структурой NZP

Фосфат состава Ca0.25Sr0.25[Zr2(PO4)3] был получен в виде поликристаллического полифазного образца белого цвета золь-гель методом в отсутствие органических комплексообразователей путём смешения растворов 1М нитратов Ca(NO3)2, Sr(NO3)2 и ZrOCl2. Добавление 1M раствора осадителя NH4H2PO4 проводили постепенно (по каплям из бюретки) при постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали 30 МИНУТ до полной гомогенизации, затем высушивали при 90 °С в течение суток. Шихту диспергировали в течение 10 минут, затем поэтапно нагревали (без промежуточного диспергирования) при 350, 600, 700, 800 и 900 °C в течение 5 часов на каждой стадии.

Спекание керамических таблеток проводили методом SPS. Наибольшая скорость спекания достигнута при 820 °С. Продолжительность процесса составила 6 – 7 минут. В результате был получен монолитный керамический образец с относительной плотностью 99.9%.

Оксиды со структурой поллуцита

Сложный оксид состава Cs0.875Ba0.125[Li0.125Zn0.875Al0.5P1.5O6] был получен в виде поликристаллического монофазного образца белого цвета золь-гель методом путём смешения растворов 1М нитратов CsNO3, LiNO3, Ba(NO3)2, Zn(NO3)2, Al(NO3)3. Добавление 2.5М раствора осадителя H3PO4 проводили постепенно (по каплям из бюретки) при постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали 10 минут до полной гомогенизации, затем высушивали последовательно при 90 и 160 °C в течение суток. Шихту диспергировали в течение 10 минут, затем поэтапно нагревали (без промежуточного диспергирования) при 600, 800 и 900 °C в течение 5 часов на каждой стадии.

Спекание керамических таблеток проводили методом SPS. Наибольшая скорость спекания достигнута при 860 °С. Продолжительность процесса составила 3 – 5 минут. В результате был получен монолитный керамический образец с относительной плотностью 99.9%.

Фосфаты со структурой лангбейнита

Фосфат состава K1.4Cs0.3Sm0.3[Mg0.8Zr1.2(PO4)3] был получен в виде поликристаллического монофазного образца жёлтого оттенка зольгель методом путём смешения растворов 1М нитратов KNO3, CsNO3, Mg(NO3)2, Sm(NO3)3 и ZrOCl2. Добавление 2.5М раствора осадителя H3PO4 проводили постепенно (по каплям из бюретки) при постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали 10 минут до полной гомогенизации, затем высушивали при 90 °C в течение суток. Шихту диспергировали в течение 10 минут, затем поэтапно нагревали (без промежуточного диспергирования) при 500, 600, 700, 800 и 900 °C в течение 5 часов на каждой стадии.

Спекание керамических таблеток проводили методом SPS. Наибольшая скорость спекания достигнута при 860 °С. Продолжительность процесса составила 2 – 3 минут. В результате был получен монолитный керамический образец с относительной плотностью 99.9%.
Вольфраматы со структурой лангбейнита

состава Cs2[Mg2(WO4)3]был получен Вольфрамат В виле поликристаллического монофазного образца оттенка «охра» твердофазным синтеза путём диспергирования смеси (механохимической методом активации) стехиометрических навесок CsNO3, Mg(NO3)2•6H2O, H2WO4. Шихту без предварительной сушки поэтапно нагревали (без промежуточного диспергирования) при 600, 700, 800 и 900 °C в течение 5 часов на каждой стадии.

Спекание керамических таблеток проводили методом SPS. Наибольшая скорость спекания достигнута в интервале температур 620 – 770 °С. Продолжительность процесса составила 5 минут. В результате был получен монолитный керамический образец с относительной плотностью 96.4%.

Фосфаты со структурой ксенотима

Y0.95Gd0.05PO4 был Фосфат состава получен В виде поликристаллического монофазного образца голубого оттенка методом путём растворения стехиометрических соосождения навесок $Y(NO3)3 \cdot 6H2O$, Gd2O3 в избытке слабокислого раствора (pH = 4 - 5) HNO3. Добавление 1М раствора осадителя NH4H2PO4 проводили постепенно (по каплям из бюретки) при постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали 5 минут до полной гомогенизации, затем высушивали при 90 °C в течение суток. Шихту диспергировали в течение 10 минут, затем поэтапно нагревали (без промежуточного диспергирования) при 600, 700, 800 и 900 °C в течение 5 часов на каждой стадии.

керамических таблеток проводили SPS. Спекание методом Наибольшая скорость спекания достигнута в интервале температур 900 – 1100 °С. Продолжительность процесса составила 3 – 4 минуты. В результате был получен монолитный керамический образец с относительной плотностью 99.9%.

Фосфаты со структурой тридимита

Фосфаты состава $CsB^{2+}PO4$ (где B = Mg, Zn, Co) были получены в виде поликристаллических монофазных образцов белого цвета золь-гель методом путём смешения растворов 1М нитратов CsNO3, Mg(NO3)2, Zn(NO3)2. Добавление 2.5М раствора осадителя H3PO4 проводили постепенно (по каплям из бюретки) при постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали 10 минут до полной гомогенизации, затем высушивали при 90 °C в течение суток. Шихту диспергировали в течение 10 минут, затем поэтапно нагревали (без промежуточного диспергирования) при 600, 800 и 900 °C в течение 5 часов на каждой стадии.

Спекание керамических таблеток проводили методом SPS. Наибольшая скорость спекания достигнута в интервале температур 620 – 750 °C. Продолжительность процесса составила 1 минуту. В результате были получены монолитные керамические образцы с относительной плотностью 98.7 – 99.3 %.

<u>III. 2 Идентификация полученных образцов методом РФА</u>

Все полученные поликристаллические образцы были охарактеризованы методом РФА. На Рис. III.1 – III.7 приведены рентгенограммы соединений $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$, $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$, $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, $CsB^{2+}PO_4$ (B = Mg, Zn), полученных после термостатирования на последней стадии при 900 – 1000 °C в течение 5 ч. Индицирование рентгенограмм выполняли с помощью кристаллографической базы данных JCPDS-ICDD PDF-2 (2003).



Рис. III.1. Данные РФА. Фосфат $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$. Аналог – $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$ (49-0613)



Рис. III.2. Данные РФА. Сложный оксид Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O₆]. Аналог – Cs[Li_{0.5}AlP_{1.5}O₆] (53-0996)



Рис. III.3. Данные РФА. Фосфат K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO₄)₃]. Аналог - K₂[YZr(PO₄)₃] (79-2444)



Рис. III.4. Данные РФА. Вольфрамат Cs₂[Mg₂(WO₄)₃]. Аналог – Cs₂[Mg₂(WO₄)₃] (51-0171)



Рис. III.5. Данные РФА. Фосфат Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄. Аналог – Y_{0.5}Gd_{0.5}PO₄ (80-1321)



Рис. III.6. Данные РФА. Фосфат CsMgPO₄. Аналог – CsMgPO₄ (45-0275)



Рис. III.7. Данные РФА. Фосфат CsZnPO₄. Аналог – CsZnPO₄ (88-1138)

По данным РФА, все соединения кристаллизовались в ожидаемых структурах, что подтверждается приписыванием индексов Миллера их аналогов. Все соединения, кроме фосфата $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, были получены в виде монофазного продукта. На рентгенограмме указанного фосфата присутствуют незначительные по интенсивности рефлексы примесной фазы (на Рис. III.1 – #), идентифицированной как пирофосфаты $Ca(Sr)P_2O_7$.

Ш. 3 Идентификация полученных образцов методом РЭМ РМА

Для подтверждения фазовой однородности и химического состава полученных объектов исследования методом растровой электронной микроскопии с применением микрозондового элементного анализа была определена морфология поверхности соединений, точечный и картированный состав в области съёмки. Полученные микрофотографии и данные элементного анализа приведены ниже (Рис. III.8-III.14).



Рис. III.8. Данные РЭМ+РМА. Фосфат Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr₂(PO₄)₃].

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr₂(PO₄)₃]. Примеси и инородные включения, посторонние фазы не наблюдатся. Это свидетельсвует о монофазности полученного продукта и верной стехиометрии состава.

Морфологическая картина поверхности говорит 0 TOM, ЧТО кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 3-10 мкм. Крупные агломераты не обнаружены, частицы имеют правильную форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr₂(PO₄)₃] и изучения её свойств.



Рис. III.9. Данные РЭМ+РМА. Сложный оксид Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O₆].

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида Сs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O₆]. Наблюдается примесное содержание натрия порядка 1 масс.% (это обусловлено чистотой используемых реактивов лития), посторонние фазы не наблюдатся. Наблюдается незначительная неоднородность распределения бария, согласно данным картирования. Однако, ввиду отсутствия значительной неоднородности в распределении других элементов, можно сделать вывод о монофазности полученного продукта и верной стехиометрии состава.

Морфологическая картина поверхности говорит о том, что кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 10-20 мкм. Крупные агломераты не обнаружены, частицы имеют правильную форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O₆] и изучения её свойств.





250µm

250µm

250µm

250µm



Рис. III.10. Данные РЭМ+РМА. Фосфат K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO₄)₃].

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида Примеси $K_{1,4}Cs_{0,3}Sm_{0,3}[Mg_{0,8}Zr_{1,2}(PO_4)_3].$ И инородные включения, наблюдатся. Наблюдается посторонние фазы не незначительная неоднородность распределения самария, согласно данным картирования. Однако, ввиду отсутствия значительной неоднородности в распределении других элементов, можно сделать вывод о монофазности полученного продукта и верной стехиометрии состава.

Морфологическая картина поверхности говорит TOM, ЧТО 0 кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 0,5-1 мкм. Крупные обнаружены, агломераты не частицы имеют правильную форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO₄)₃] и изучения её свойств.



Рис. III.11. Данные РЭМ+РМА. Фосфат $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$.

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$. Примеси включения, посторонние фазы наблюдатся. инородные не Это И свидетельсвует монофазности полученного продукта верной 0 И стехиометрии состава.

поверхности Морфологическая картина говорит том, что 0 кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 3-5 мкм. Крупные не обнаружены, агломераты частицы имеют правильную форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава Cs₂[Mg₂(WO₄)₃] и изучения её свойств.

83



Рис. III.12. Данные РЭМ+РМА. Фосфат Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄.

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄. Наблюдается примесное содержание кремния порядка 1 масс.% (это обусловлено чистотой используемых реактивов), посторонние фазы не наблюдатся. Это свидетельсвует о монофазности полученного продукта и верной стехиометрии состава.

Морфологическая картина поверхности говорит о том, что кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 3-5 мкм. Крупные агломераты не обнаружены, частицы имеют правильную игольчатую форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄ и изучения её свойств.



Рис. III.13. Данные РЭМ+РМА. Фосфат CsMgPO₄.

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида CsMgPO₄. Наблюдается примесное содержание рубидия порядка 1 масс.% (это обусловлено чистотой используемых реактивов цезия), посторонние фазы не наблюдатся. Наблюдается незначительная неоднородность распределения магния, согласно данным картирования. Однако, ввиду отсутствия значительной неоднородности в распределении других элементов, можно сделать вывод о монофазности полученного продукта и верной стехиометрии состава.

Морфологическая картина поверхности говорит TOM, ЧТО 0 кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 1-5 мкм. Крупные обнаружены, агломераты не частицы имеют правильную форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава CsMgPO₄ и изучения её свойств.

85



Рис. III.14. Данные РЭМ+РМА. Фосфат CsZnPO₄.

Согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида CsZnPO₄. Примеси и фазы наблюдатся. инородные включения, посторонние Это не свидетельсвует монофазности полученного продукта верной 0 И стехиометрии состава.

поверхности Морфологическая картина говорит том, что 0 кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 5-25 мкм. Крупные не обнаружены, агломераты частицы имеют правильную форму соответствующей сингонии.

Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава CsZnPO₄ и изучения её свойств.

86

Ш. 4 Изучение термической устойчивости объектов исследования

Фосфаты со структурой тридимита рассматриваются нами в качестве перспективной керамической матрицы для ИИИ (содержащих Cs¹³⁷) медицинского и промышленного (фракционированный цезий) назначения. Данные вещества характеризуются простотой получения, высоким массовым содержанием цезия (35 – 57 масс. %), широкими возможностями гомо- и гетеровалентного замещения в рамках структуры ABW-типа. Материалы-источники должны обладать термической и фазовой стабильностью в широком интервале температур эксплуатации, хранения и транспортировки, а так же механической прочностью.

Ранее, в работе [62] методом ДСК было обнаружено, что при низких температурах (-35 – -45 °C) кристаллическая структура соединений типа тридимита испытывает обратимые изменения. В рамках данного исследования впервые была исследована кристаллическая структура низкотемпературной модификации с применением комбинации методов рентгенографии, калориметрии и спектроскопии.

На Рис. III.15-III.17 представлены данные РФА (синхротронное излучение), ДСК и Рамановской спектроскопии образца состава CsMgPO₄, записанные и характеризующие указанный фазовый переход.



Рис. III.15. Данные РФА высокого разрешения. Фосфат CsMgPO₄: высокотемпературная модификация (RT phase, снизу) и низкотемпературная модификация (LT phase, сверху). Фазовый переход хорошо виден на примере



пиков на углах 6.7 – 6.8 градусов (см. увеличенную зону).



Рис. III.16. Данные ДСК. Фосфат CsMgPO₄, интервал записи от 25 до - 40 °C, скорость нагрева/охлаждения 5 °C/мин

Рис. III.17. Данные Рамановской спектроскопии порошкового образца. Фосфат CsMgPO₄

Данные РФА (Рис. III.15) и Рамановской спектроскопии (Рис. III.17) свидетельствуют о незначительном характере изменений в кристаллической структуре. Согласно результатам ДСК (Рис. III.16), величина энергетического эффекта мала, составляет всего 0.271 кДж/моль и 1.15 Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии соответственно.

Высокотемпературная фаза (RT), существующая при комнатной температуре, имеет орторомбическую модификацию, пр.гр. Pnma (Pcnm). Структура относится к семейству цеолитов и составлена из тетраэдров MgO₄

и РО₄, граничащих вершинами многогранников и образующих трёхмерную структуру [3] (Рис. III.18 (а)). Щелочной катион расположен в гексогональных каналах такой структуры. Слои структуры сочленены посредством атомов кислорода тетраэдров.



Рис. III.18. Кристаллическая структура фосфата CsMgPO₄, взгляд вдоль оси (0 1 0): а – высокотемпературная орторомбическая модификация (RT); b – низкотемпературная моноклинная модификация (LT)

Низкотемпературная фаза (LT) получена путём моноклинного искажения орторомбической ячейки. Она так же построена из тетраэдров MgO₄ и PO₄, характеризуется моноклинной симметрией, пр.гр. P2₁/n. Изменения заключаются в повороте вдоль кристаллографической оси b (Рис. III.18 (b)) тетраэдров MgO_4 по часовой стрелке на угол 8° и контрповорота тетраэдров РО₄ против часовой стрелки на угол 12 °. Подобные изменения наблюдаются для всех слоёв структуры вдоль оси b. Катион щелочного элемента по-прежнему находится в искажённой гексагональной позиции. Незначительные изменения параметров кристаллографической ячейки приведены в сравнительной таблице (Табл. III.1). Более подробно данный этап исследований коллектива описан в работе [4].

Таблица III.1. Сравнение параметров кристаллической структуры различных модификаций фосфата CsMgPO₄

	CsMgPO ₄ RT [3]	CsMgPO ₄ RT	CsMgPO ₄ LT
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_1/c2_1/m2_1/n$ (no. 62)	Orthorhombic, $P2_1/c2_1/m2_1/n$ (no. 62)	Monoclinic, P12 ₁ /n1 (no. 14)
a (Å)	9.6487(3)	9.6490(1)	9.5819(2)
b (Å)	8.9327(2)	8.9350(2)	8.9550(1)
c (Å)	5.5277(2)	9.6490(2)	5,5034(2)
$\beta(°)$	90	90	90.6858(1)
Z	4	4	4
$V(Å^3)$	476.43(3)	476.36(4)	472.19(3)
$T(^{\circ}C)$	20	20	-73
M(g/mol)	252.19	252.19	252.19
λ (Å)	0.71073	0.39983	0.39983

Изменения геометрии полиэдров влекут накопление напряжений в кристаллической структуре, что влечёт увеличение реакционной активности соединения, что негативно сказывается на механических свойствах и фазовой/химической/термической стабильности материала. В рамках данной части работы будут продолжены исследования по определению параметров стабильности низкотемпературной фазы.

III.5. Получение керамических образцов.

Из порошков указанного в п. III.1 состава методом SPS были получены керамические материалы в форме цилиндрических таблеток диаметром d = 10 мм, высотой h = 3 - 5 мм, с относительной плотностью порядка 94.3 – 99.9 %. Оптимизация процесса спекания проводилась путём повторения процедуры с внесением корректировок по режиму спекания (температура процесса, давление на пуансонах, время выдержки, скорость нагрева и охлаждения, плотность насыпки порошка). Корректируемые параметры определяли из «диаграмм спекания» – зависимостей скорости усадки образца от температуры-времени (Рис. III.20-III.26). Физические характеристики полученных керамик и параметры оптимизированных режимов спекания для каждого состава представлены в таблице 1.2.



Рис. III.20. Зависимости температуры (Т) и скорости усадки (S) от времени спекания (t). Сложный оксид Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O₆]



Рис. III.21. Зависимости температуры (Т) и скорости усадки (S) от времени спекания (t). Фосфат Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄



Рис. III.22. Зависимости температуры (Т) и скорости усадки (S) от времени спекания (t). Фосфат CsMgPO₄



Рис. III.23. Зависимости температуры (Т) и скорости усадки (S) от

времени спекания (t). Фосфат CsZnPO₄



Рис. III.24. Зависимости температуры (T) и скорости усадки (S) от времени спекания (t). Фосфат $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$





Рис. III.25. Зависимости температуры (Т) и скорости усадки (S) от времени спекания (t). Вольфрамат Cs₂[Mg₂(WO₄)₃]

Рис. III.26. Зависимости температуры (T) и скорости усадки (S) от времени спекания (t). Фосфат $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$

Образон	T _{max} ,	t _{усадки} ,	ρ _{отн} ,	Н,	К _{1с} ,
Образец	°C	МИН	%	ГПа	МПа \cdot м $^{1/2}$
				2.8-	
$Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$	860	4	99.0	3.4	0.2-0.3
$Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$	1210	0	99.9	_	_
CsMgPO ₄	920	3	94.3	_	
CsZnPO ₄	1060	2	97.0	_	—
$K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$	950	3	98.3	_	_

Таблица III.2. Физические характеристики полученных керамик и режимы спекания

$Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$	750	0	99.9	_	_
$Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$	860	3	99.6	5.9	0.7

96

Согласно полученным данным, керамики обладают близкой к 100% относительной плотностью и минимальной пористостью. Применение метода высокоскоростного электроимпульсного спекания позволило сократить продолжительность процесса спекания (в сравнение с классической последующей методикой холодного прессования с изотермической обработкой) до нескольких минут. Указанная температура процесса является максимальной температурой режима спекания. При указанной температуре усадка образца прекращается полностью. Однако, согласно данным диаграмм (Рис. III.20-III.26), максимальная эффективность процесса компаундирования (пик кривой усадки) достигается при температурах на 100 – 150 °C ниже максимальной и спекание может быть проведено при пониженной температуре. Логично предположить, что время изотермической выдержки такого «экономичного» режима возрастёт. Отрицательные значения скорости усадки на начальной стадии процесса объясняются уплотнением засыпки порошка и выходом заключённого в объёме воздуха при приложении давления к пуансонам, а резкий скачок в конце процесса – снятием давления.

III.6. Гидролитические испытания керамических объектов.

Все образцы представляли собой однородную керамику без гетерогенных включений, трещин, пор, сколов, белого или серого цвета. Умеренные механические воздействия не приводили к разрушению керамики. При определении плотности объектов, свойство гигроскопичности было обнаружено только у керамик состава $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$. Таким образов все керамики были пригодны для последующих испытаний на радиационную и гидролитическую (кроме образцов состава $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$, т.к. наблюдали растворение и помутнение пробы) устойчивость.

Гидролитические испытания проводились в динамических условиях (T = 90 °C, аппарат Сокслетта) в дистиллированной воде согласно ГОСТ Р 52126-2003 «Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания». Образцы состава $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$ не испытывались ввиду высокой гигроскопичности, образцы состава $CsMgPO_4$, $CsZnPO_4$ – ввиду отсутствия готовой серии керамики. Определяли выщелачиваемость ионов K⁺, Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} . Полученные результаты – минимальная скорость выщелачивания R_{min} на 28 сутки эксперимента – представлены в таблице III.3.

Таблица III.3. Результаты гидролитических испытаний керамических

Образец	Исследуемый катион	Режим	T, ℃	R _{min} , ² г/(см ∙сут)
Флюорит - 0.75ZrO ₂ +0.25SmO _{1.5}	Sm ³⁺	Стат.	25	<5.10-7
Флюорит - 0.75ZrO ₂ +0.25YbO _{1.5}	Yb ³⁺	Стат.	25	<1.10-7
NZP - $Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr_{2}(PO_{4})_{3}$	Ca ²⁺	П	00	$5 \cdot 10^{-5}$
	Sr ²⁺	Динам.	90	$3 \cdot 10^{-5}$
Поллуцит -	Cs^+			$2 \cdot 10^{-5}$
$\begin{array}{c} Cs_{0.875}Ba_{0.125}[L1_{0.125}Zn_{0.875}Ai_{0.5}\\ P_{1.5}O_6] \end{array}$	Ba^{2^+}	Динам.	90	$1 \cdot 10^{-6}$
	K^{+}		90	$5 \cdot 10^{-4}$
Лангбейнит - K ₁₄ Cs ₀₃ Sm ₀₃ [Mg ₀₈ Zr ₁₂ (PO ₄) ₃]	Cs^+	Динам.		$1 \cdot 10^{-4}$
	Sm ³⁺			<2.10-5

материалов

Ксенотим - Y _{0.95} Gd _{0.05} PO ₄	Gd^{3^+}	Динам.	90	<1.10-7
---	---------------------	--------	----	---------

98

Полученные значения минимальных скоростей выщелачивания ионов свидетельствуют о высокой гидролитической стойкости исследуемых керамик.

III.7. Радиационные испытания керамических объектов.

Итоговым этапом испытаний полученных керамик являлось определение стабильности образцов под воздействием облучения ТМЗИ Xe^{+26} флюенсами $1\cdot10^{12}$, $3\cdot10^{12}$, $7\cdot10^{12}$, $1\cdot10^{13}$, $3\cdot10^{13}$ ион/(см²·сек). Керамики состава CsMgPO₄, CsZnPO₄ структурного типа тридимита не испытывались ввиду отсутствия готовой серии керамики. Контроль за фазовым состоянием и определение доли метамиктной фазы вёлся с помощью РФА путём записи рентгенограммы с облучённой и необлучённой плоскостей цилиндрического образца. Данные РФА необлучённой стороны образца использовались как базовая линия.

Определяемыми характеристическими параметрами являлись критический флюенс и количество смещений на атом (dpa, displacement per atom) в единичном акте взаимодействия ТМЗИ с поверхностными слоями вещества. Критический флюенс определяли путём экстраполяции кривой зависимости относительной интенсивности максимальных рефлексов от флюенса Imax(f) облучения по касательной к оси флюенса. Параметр dpa (предварительный расчёт) определялся путём аппаратного вычисления в комплексе ПО SRIM.

На рисунках III.27-III.31 представлены данные РФА облучённых образцов керамики составов $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$, $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$, $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$.



Рис. III.27. Данные РФА. Оксид $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$. Результаты экспериментов по облучению ТМЗИ Xe^{+26} : (1) – образец до облучения, (2) – флюенс $6.3 \cdot 10^{10}$, (3) – флюенс $2 \cdot 10^{11}$, (4) – флюенс $8 \cdot 10^{11}$, (5) – флюенс $2 \cdot 10^{12}$



Рис. III.28. Данные РФА. Фосфат Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄. Результаты

экспериментов по облучению ТМЗИ Xe^{+26} : (1) – порошковый образец до облучения, (2) – керамический образец до облучения, (3) – флюенс $1 \cdot 10^{12}$, (4) – флюенс $3 \cdot 10^{12}$, (5) – флюенс $7 \cdot 10^{12}$, (6) – флюенс $1 \cdot 10^{13}$, (7) – флюенс $3 \cdot 10^{13}$



Рис. III.29. Данные РФА. Фосфат K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO₄)₃]. Результаты экспериментов по облучению ТМЗИ Xe⁺²⁶: (1) – порошковый образец до облучения, (2) – керамический образец до облучения, (3) – флюенс 1·10¹², (4) – флюенс 3·10¹², (5) – флюенс 7·10¹², (6) – флюенс 1·10¹³, (7) – флюенс 3·10¹³



Рис. III.30. Данные РФА. Вольфрамат Cs₂[Mg₂(WO₄)₃]. Результаты экспериментов по облучению ТМЗИ Хе⁺²⁶: (1) – порошковый образец до облучения, (2) – керамический образец до облучения, (3) – флюенс 1·10¹², (4) – флюенс 3·10¹², (5) – флюенс 7·10¹², (6) – флюенс 1·10¹³, (7) – флюенс 3·10¹³



101

Рис. III.31. Данные РФА. Фосфат $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$. Результаты экспериментов по облучению ТМЗИ Xe^{+26} : (1) – образец до облучения, (2) – флюенс 6·10¹⁰, (3) – флюенс 2·10¹¹, (4) – флюенс 6·10¹¹, (5) – флюенс 1·10¹², (6) – флюенс 1·10¹³

Критический флюенс для большинства указанных составов имеет значения порядка $5 \cdot 10^{12}$ ион/(см²·сек). Предварительный рассчёт значений dpa (количество смещений на атом, displacements per atom) для аморфизирующих режимов облучения показал величины порядка $10^{-2} - 10^{-3}$, для некритических режимов – менее $1 \cdot 10^{-4}$.

Для керамик со структурами типа ксенотима полная аморфизация не зафиксирована, при флюенсе порядка $1 \cdot 10^{13}$ наблюдается скачкообразное возрастание интенсивности рефлексов отражения, кристаллизация уже образовавшейся метамиктной фазы. При дальнейшем наращивании флюенса наблюдается закономерная аморфизация. Данный феномен ранее описан не был и требует дополнительных экспериментов для изучения. Критический флюенс для данных образцов оценивается значением порядка $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15}$ ион/(см²·сек).

На рисунке III.32 представлены данные микроструктуры фосфата Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄, полученные с помощью РЭМ на изломе керамической таблетки у облучённой поверхности образца. Таким образом, становится возможным наглядная визуализация влияния облучения с помощью ТМЗИ Хе на структуру керамики.



Рис. III.32. Фотографии микроструктуры керамических образцов $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ после облучения ионами Xe⁺²⁶ флюенсами: (1) 1·10¹², (2) 3·10¹², (3) 7·10¹², (4) 1·10¹³, (5) 3·10¹³ ион/см²

Согласно полученным данным, при флюенсах (1-3)·10¹² ион/см² аморфизация керамики фосфатов носила умеренный характер и заключалась в дроблении более крупных зёрен веществ с образованием новых границ зёрен и дефектов. Хрупкого растрескивания, пор, треков в явном виде не наблюдали. При данных радиационных нагрузках вещество сохраняло как свой химический состав, так и высокую химическую инертность. Это

подтверждается данными РФА.

Начиная со значений флюенса порядка 7·10¹² ион/см² наблюдается укрупнение трещин и «отделение» крупных зерен, приближенных к краю образца. Сами зёрна покрыты множественными дефектами кратерного, котлованного типа и порами, размерами порядка 50 – 100 нм.

Для радиационного облучения флюенсом $1 \cdot 10^{13}$ ион/см² характерно дальнейшее дробление и «коррозионное» разъедание поверхности на всю наблюдаемудю глубину материала 100 - 150 мкм, тогда как при воздействии флюенсом $3 \cdot 10^{13}$ ион/см² для раздробленной до кристаллитов размером не более единиц мкм поверхности керамики наблюдается эффект сплавления в единую массу, практически полной аморфизации поверхности, нарушается кристаллическая структура образца (подтверждается данными РФА).

Таким образом, керамики оценены как радиационно-устойчивые в изучаемых условиях и способны выдерживать облучение потоками ионов с высокими флюенсами, не претерпевая полной аморфизации. Требуется продолжение данных исследований с целью определения закономерностей взаимодействия ТМЗИ Xe⁺²⁶ с указанными материалами. Это позволит скорректировать составы наиболее устойчивых керамик и повысить радиационную стабильность.

Из литературных данных известно, что некоторые минералы и минералоподобные неорганические соединения склонны проявлять свойство восстановления метамиктной (аморфизированной за счёт внешнего или внутреннего высокоэнергетического излучения) фазы под воздействием температуры. Подвод внешнего темпа доставляет кристаллитам энергию, необходимую для роста. В форме керамики ожидали значительное ускорение процесса из-за сверхплотной беспористой упаковки кристаллитов и сращивания границ зёрен, что, по мнению автора, способствовало бы процессу.

Восстановление метамиктной фазы образца Y_{0.95}Gd_{0.05}PO₄ (для примера, процессы схожи), облучённого максимальным флюенсом 3·10¹³ см⁻

², проводили при последовательном нагревании от 200 до 700 °C в течении 3 ч при каждой из температур и контролем РФА после каждой стадии (Рис. III.33.).



Рис. III.33. Результаты РФА облученной керамики непосредственно после облучения (1) и после отжигов 200 °С (2), 300 °С (3), 400 °С (4), 500 °С (5), 600 °С (6) и 700 °С (7). Линия (8) – необлученный образец

Из полученных данных следует, что восстановление кристаллической фазы происходило уже после нагревания при 500 °С (общее время нагрева 15 ч). Дальнейший нагрев при 600 °С приводил к увеличению интенсивности рефлексов отражения, а после отжига при 700 °С (время отжига 18 ч) интенсивность дифракционных максимумов восстановленного образца достигла значения ~ 80% от начальной величины интенсивности I₀. Аналогичные данные были получены для всех объектов исследования и

представлены в итоговой таблице III.4.

Таблица III.4. Результаты радиационных испытаний керамических материалов

Структура	Состав	Крит. флюенс, ion/cm	Твосст. метам. фазы, °С	DPA
Поллуцит	$Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_{6}]$	$1,3 \cdot 10^{12}$	400	0,07
Ксенотим	$Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$	9,2·10 ¹⁴	500	0,007
NZP- семейство	$Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_{2}(PO_{4})_{3}]$	$7 \cdot 10^{12}$	700	0,1
Лангбейнит	$K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$	$1,4\cdot 10^{12}$	500	0,09
Лангбейнит	$Cs_2Mg_2(WO_4)_3$	8,3.10	650	0,4

III.8. Особенности получения порошков и керамик на основе оксидов со структурой флюорита.

Продолжили исследования материалов на основе комплексных оксидов со структурой природного минерала флюорита для инертного матричного топлива (IMF). Изучили влияние условий получения порошков, режимов спекания керамик при постоянном размере зерна или плотности на микроструктуру, физические свойства керамик и их гидролитическую устойчивость.

Для получения порошков оксидов ZrO_2 -х(мол.%)LnO_{1.5} (Ln = Sm, x = 0, 0.22, 0.25, 0.27; Ln = Yb, x = 0.22, 0.27, 0.30) использовали классическую

золь-гель технологию и нестандартные методики с целью получения порошков с однородным распределением частиц по размерам и с размерами кристаллитов порядка 1 - 10 мкм. Всего применили 4 методики синтеза (Рис. III.34).



Рис. III.34. Схема синтеза порошков

(A) По классической технологии сливали растворы солей металлов $ZrOCl_2$ (1.14 M), $Sm(NO_3)_3$ (0.5 M, приготовленный путём растворения оксида самария Sm_2O_3 в 1М азотной кислоте HNO_3), $Yb(NO_3)_3$ (0.5 M) в соответствующих стехиометрических соотношениях и перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре. Образовавшийся гель сушили при 90 °C в течение 1 сут до формирования сухого остатка. Продукты сушки – шихту – нагревали поэтапно при T, °C (t, ч): 700 (3), 1000 (14), 1300 (13). Стадию нагрева 1300 °C применяли только для оксидов ряда ZrO_2 -x(мол.%)SmO_{1.5}.

(Б) Во второй методике полученный гель сушили при 20 °С в условиях естественной конвекции. Это позволило исключить коагуляцию частиц геля в крупные агломераты при высыхании.

(В) По третьей методике вместо дистиллированной воды в качестве растворителя использовали аммиачный буфер с pH = 9. Это приводило к образованию геля прекурсора в непропорционально большом объёме растворителя (по отношению к количеству растворённых в нём ионов), что благотворно влияло на распределение ионов исходных реагентов по всему объёму шихты в дальнейшем и лимитировало образование нестехиометричных, дополнительных фаз.

Смесь водных растворов ZrOCl₂ (1.14 M), Sm(NO₃)₃ (0.5 M), Yb(NO₃)₃ (0.5 М) (общий объём примерно 50 мл) добавляли по каплям к буферному раствору (объём ~ 1000 мл) при постоянном интенсивном перемешивании на магнитной мешалке, не допуская резкого загустения смеси. Наблюдали (помутнение раствора). образование Полученный густой геля гель промывали дистиллированной водой ОТ аммиака водного методом фильтрования при пониженном давлении (полноту вымывания контролировали, анализируя показатель рН фильтрата). Промытый гель сушили при 75 °С в течение 12 ч.

(Г) В четвёртой методике синтеза заменяли значительную часть растворителя (30 - 40% от объёма дистиллированной воды) на изопропиловый спирт. Далее синтез проводили по методике (А).

Керамики получали методом Spark Plasma Sinter с внутренним диаметром 10 (или 12) мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА). Температуру измеряли с помощью пирометра «Chino IR-AH», сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Скорость нагрева составляла 100 °С/мин, величина приложенного одноосного давления варьировалась от 55 до 80 МПа.

Опыты по спеканию проводили либо при постоянном размере зерна, либо при постоянной плотности. В дальнейшем это позволит определить влияние микроструктуры керамики на физические и химические свойства.
Полученные порошковые образцы представляли бесцветные или слабоокрашенные вещества.

На рисунке III.35 приведены фотографии микроструктуры исследуемых порошковых композиций в состоянии после размола и сушки, полученных по выбранной для дальнейшего применения методике (В) (Рис. III.34). Средний размер частиц в агломератах составил ~ 0.5 - 1.0 мкм.



Рис. III.35. Данные РЭМ. Фотографии агломерированных порошковых композиций ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5} (а) и ZrO₂-0.25(мол.%)YbO_{1.5} (б)

На рисунках III.36-III.37 приведены результаты рентгенофазового анализа (РФА) порошков ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5} (Рис. III.36) и ZrO₂-0.25(мол.%)YbO_{1.5} (Рис. III.37). Данные РФА после последней стадии отжига для всех исследуемых порошков системы ZrO₂-х(мол.%)LnO_{1.5} представлены на рисунке III.38.



Рис. III.36. Данные РФА. Порошки состава ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5} после стадий обжига: (1) 700 °C (3 ч); (2) 1000 °C (14 ч); (3) 1300 °C (3 ч)



Рис. III.37. Данные РФА. Порошки состава ZrO₂-0.25(мол.%)YbO_{1.5} после стадий обжига: (1) 700 °С (3 ч); (2) 1000 °С (14 ч)



Рис. III.38. Данные РФА. Порошки состава: ZrO₂ (1300 °C (1)), ZrO₂x(мол.%)SmO_{1.5} (1300 °C), x = 0.22 (2), 0.25 (3), 0.27 (4) и ZrO₂x(мол.%)YbO_{1.5} (1000 °C), x = 0.22 (5), 0.25 (6), 0.3 (7)

результатов РФА показал, Анализ что оксид циркония ZrO_2 кристаллизовался в моноклинной сингонии (пространственная группа (пр.гр.) Образцы лантаноидами имели структурную P21/a). с модификацию кубического оксида циркония (пр.гр. Fm3m), что соответствовало диаграммам состояния ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5} и ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} для выбранных концентраций лантаноидов и температур существования фаз (Рис. III.39). Таким образом, доказали, что порошки ZrO₂ с лантаноидами (Sm, Yb) являлись однофазными и полностью закристаллизованными (в них отсутствовала аморфная составляющая). Анализ рентгенографических ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} композиций ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5} И данных свидетельствовал также последней 0 TOM, что на стадии высокотемпературного отжига порошков при температурах 1300°С (3 ч - для

111

оксидов ZrO_2 -х(мол.%)SmO_{1.5}) и 1000 °C (14 ч - для оксидов ZrO_2 -х(мол.%)YbO_{1.5}), превышающих температуру фазового перехода «моноклинная структура (М) \rightarrow кубическая структура (F)» (Рис. III.39), произошла стабилизация высокотемпературной кубической фазы.



Рис. III.39. Диаграммы состояния. Системы (твёрдые растворы) ZrO₂х(мол.%)SmO_{1.5} (слева) и ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} (справа). Обозначения на рисунке 3.6: L – жидкое состояние; M, T и F – твёрдые фазы, изоструктурные с моноклинным, тетрагональным и кубическим (тип флюорита) оксидом циркония ZrO₂; P и δ - промежуточные соединения со структурой пирохлора и δ (Ln₄Zr₃O₁₂) фаза; C, B, A, H, X – твёрдые фазы, изоструктурные с соответствующими фазами оксидов РЗЭ вида LnO_{1.5}

Для исследования термической стабильности синтезированных порошков использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. На рисунке III.40 (а) представили зависимости потока тепла (J) от температуры непрерывного нагрева для порошков оксида циркония ZrO₂. При нагреве со скоростью 50 °C/мин при температуре 1210 °C на зависимости J(T) наблюдался минимум, обусловленный фазовым переходом из моноклинной сингонии в тетрагональную. При охлаждении порошков

максимум на зависимости J(T), соответствующий обратному фазовому переходу из тетрагональной сингонии в моноклинную, наблюдали при температуре ~ 1000 °C.

Как видно из рисунке III.40 (б), зависимости J(T) идентичны для порошков ZrO_2 -х(мол.%)SmO_{1.5} и ZrO_2 -х(мол.%)YbO_{1.5}. Пики выделения / поглощения тепла, при температурах нагрева, характерных для фазовых переходов в оксиде ZrO_2 (см. рис.6а), отсутствовали. Полученный результат свидетельствовал о высокой термической устойчивости стабилизированной кубической фазы (пр.гр. Fm3m) в твёрдых растворах оксида циркония с оксидами иттербия и самария.



Рис. III.40. Диаграммы зависимости потока тепла от температуры нагрева и охлаждения. Порошковые композиции на основе оксида циркония. Скорость

нагрева 50 °С/мин: а) кривые нагрева и охлаждения для ZrO₂; б) кривые нагрева и охлаждения для порошков ZrO₂ с Sm и Yb (обозначения на рис. 3.7 (б): обр. 1 - ZrO₂-0.22(мол.%)SmO_{1.5},

обр. 2 - ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5}, обр. 3 - ZrO₂-0.27(мол.%)SmO_{1.5}, обр. 4 -ZrO₂-0.22(мол.%)YbO_{1.5}, обр. 5 - ZrO₂-0.25(мол.%)YbO_{1.5}, обр. 6 - ZrO₂-0.30(мол.%)YbO_{1.5}

Керамики получали либо при постоянном размере зерна, либо при постоянной относительной плотности материала. В дальнейшем это позволит

определить влияние микроструктуры такой керамики на физические и химические свойства. Для дальнейшего синтеза выбрали составы ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5} и ZrO₂-0.25(мол.%)YbO_{1.5}.

Типичные диаграммы спекания «температура (T) – давление (P) – время процесса (t)» для керамик ZrO₂+x(мол.%)LnO_{1.5} и зависимости скорости усадки от температуры нагрева на рисунке III.42-III.43, физикомеханические свойства, режимы спекания и микрофотографии структуры образцов в табл. III.5-III.12.



Рис. III.41. Диаграммы зависимости приложенного давления (Р) и температуры (Т) от времени (t), требуемого для спекания. Порошковые композиции ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5} (a) и ZrO₂-0.25(мол.%)YbO_{1.5} (б)

Таблица III.5. Режимы спекания, плотность, параметры микроструктуры и физико-механические свойства образцов керамик состава ZrO₂+0.25(мол.%)SmO_{1.5}, спечённых с постоянным размером зерна.

N⁰				
образца	1	2	3	4
Параметр				
T _{cnek} , °C	1235	1230	1220	1215
Р _{спекания} , МПа	70	70	70	70

V _{нагрева} , °С/мин	100	100	100	100
τ _{спек} , мин	0	0	0	0
Охлаждение	нет	нет	нет	нет
р, г/см ³	6.316	6.269	6.171	6.098
ρ _{отн} , %	97.1	96.4	94.9	93.8
d, мкм	1.2	1.2	1.2	1.2
Н _v , ГПа	12.4	12.5	11.2	11.2

Таблица III.6. Микрофотографии поверхности образцов керамик состава ZrO₂+0.25(мол.%)SmO_{1.5}, спечённых с постоянным размером зерна.



Таблица III.7. Режимы спекания, плотность, параметры микроструктуры и физико-механические свойства образцов керамик на основе оксида циркония состава ZrO₂+0.25(мол.%)YbO_{1.5}, спечённых с постоянным размером зерна.

Nº				
образца	1	2	3	4
Параметр				
Т _{спек} , °С	1200	1190	1185	1180
Р _{спекания} , МПа	70	70	70	70

V _{нагрева} , °С / _{МИН}	100	100	100	100
τ _{спек} , мин	0	0	0	0
Охлаждение	нет	нет	нет	нет
р, г/см ³	6.834	6.624	6.619	6.605
ρ _{отн} , %	97.6	94.6	94.5	94.3
d, мкм	0.4	0.4	0.4	0.4
Н _v , ГПа	10.8	11.5	9.8	11.0

Таблица III.8. Микрофотографии поверхности образцов керамик состава ZrO₂+0.25(мол.%)YbO_{1.5}, спечённых с постоянным размером зерна.



Таблица III.9. Режимы спекания, плотность, параметры микроструктуры и физико-механические свойства образцов керамик на основе оксида циркония состава ZrO₂+0.25(мол.%)SmO_{1.5}, спечённых с постоянной плотностью.

№ образца Параметр	1	2	3	4	5	6
Т _{спек} , °С	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Р _{спекания} , МПа	70	70	70	70	70	70

V _{нагрева} , °С /мин	100	100	100	100	100	100
$\tau_{cпек}$, МИН	0	5	10	15	20	30
Охлаждение	нет	нет	нет	нет	нет	нет
р, г/см ³	6.319	6.395	6.403	6.399	6.412	6.408
ρ _{отн} , %	97.2	98.4	98.5	98.4	98.6	98.6
d, мкм	3.6	8.4	8.6	8.6	9.8	14.1
Н _v , ГПа	9.9	13.0	13.4	12.3	12.5	7.4

Таблица III.10. Микрофотографии поверхности образцов керамик состава ZrO₂+0.25(мол.%)SmO_{1.5}, спечённых с постоянной плотностью.

Образец №1	Образец №2	Образец №3
10kV 10µm 12.45 MIX	10kV 10µт 12 50 MIX	р 10kv 10µm 11.45.М.Х
Образец №4	Образец №5	Образец №6

Таблица III.11. Режимы спекания, плотность, параметры микроструктуры и физико-механические свойства образцов керамик ZrO₂+0.25(мол.%)YbO_{1.5}, спечённых с постоянной плотностью.

N⁰						
образца	1	2	3	4	5	6
Параметр						
Т _{спек} , °С	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Р _{спекания} , МПа	70	70	70	70	70	70
V _{нагрева} , °С ∕мин	100	100	100	100	100	100
$\tau_{cпек}$, МИН	0	5	10	15	20	30
Охлаждение	нет	нет	нет	нет	нет	нет
р, г/см ³	6.822	6.839	6.866	6.860	6.866	6.879
ρ _{отн} , %	97.4	97.6	98.0	97.9	98.0	98.2
d, мкм	0.8	7.2	8.5	10.9	6.8	14.3
Н _v , ГПа	12.4	12.8	12.6	13.1	12.4	12.5

Таблица III.12. Микрофотографии поверхности образцов керамик состава ZrO₂+0.25(мол.%)YbO_{1.5}, спечённых с постоянной плотностью.

Образец №1	Образец №2	Образец №3
10KV 10µm 11 50 MIX	10КУ 10µт 11 50 МІХ	<u>10kV</u> 10µт 12 50 MIX
Образец №4	Образец №5	Образец №6

118





Рис. III.43. Диаграммы температурной зависимости скорости усадки S(T) при SPS. Составы керамики: а) системы ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5}; б) системы ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5}

Из рисунке III.43 видно, что температурный интервал области активной усадки порошка ZrO_2 при давлении P = 25 МПа составил 1150 - 1500 °C. Увеличение давления до 70 МПа привело к сдвигу температурного интервала области активной усадки в сторону меньших температур (1000 - 1350 °C). При этом на зависимостях S(T) для оксида ZrO_2 отсутствовал ярко выраженный максимум скорости усадки. Плотность образцов керамики ZrO_2 , полученной методом SPS со скоростью нагрева 100 °C/мин, была мала и имела значения 90.9 - 91.5%.

Добавление в оксид ZrO_2 небольшого количества оксида самария $SmO_{1.5}$ (Рис. III.42 (а)) привело к сдвигу температурного интервала области активной усадки в сторону больших температур (1150 - 1450 °C), при этом

температура максимума скорости усадки составила ~ 1200 - 1250 °C. Для образцов ZrO_2 с добавлением оксида иттербия YbO_{1.5} (Рис. III.42 (б)) температурный интервал области активной усадки сместился в сторону меньших температур спекания (1150 - 1350 °C), при этом температура, соответствующая максимуму скорости усадки, уменьшилась до 1150 °C.

Проанализировав микрофотографии полученных образцов, сделали вывод о корреляции картины, наблюдаемой на поверхности спечённых керамик со сделанными выше заключениями: характер межзёренных границ для образцов, содержащих оксид самария SmO_{1.5} смазанный вследствие смещения температуры процесса спекания в область более высоких температур, тогда как образцы, содержащие оксид иттербия YbO_{1.5} имеют чёткую структуру границ зёрен.

Из сопоставления данных, приведенных на рисунках III.43 (a) и III.43 (б), отметили, что: для керамик системы ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5} максимальные значения скорости усадки практически не зависели от содержания оксида самария; в системе ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} изменение содержания оксида лантаноида привело к существенному повышению скорости усадки. Максимальная скорость усадки ДЛЯ керамики состава ZrO₂+0.30(мол.%)YbO_{1.5} в 1.5 - 2 раза больше, чем для керамик, содержащих 0.22(мол.%) и 0.25(мол.%) YbO_{1.5}. Отметили также, что введение в систему небольших количеств SmO_{1.5} и YbO_{1.5}, привело к заметному увеличению скорости усадки по сравнению с процессом спекания керамики ZrO₂.

На рисунке III.44 представили зависимости усадки от температуры нагрева образцов ZrO₂, спекаемых при давлении 25 МПа (Рис. III.44 (a)) и 70 МПа (Рис. III.44 (б)), на рисунке III.45 – температурные зависимости усадки для керамик ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5} (Рис. III.45 (a), (в), (д)) и ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} (Рис. III.45 (б), (г), (е)) с различным содержанием SmO_{1.5} и YbO_{1.5}. Значения величин максимальной усадки ΔL_{max} для исследуемых керамик привели в таблице III.13. Отметим, что значения ΔL_{max} достаточно хорошо коррелируют с относительной плотностью керамик, измеренной

методом гидростатического взвешивания.



Рис. III.44. Диаграммы зависимости усадки от температуры нагрева при спекании. Оксид циркония ZrO₂ при давлении 25 МПа (а) и 70 МПа (б)





Рис. III.45. Диаграммы зависимости усадки от температуры нагрева при спекании. Керамики ZrO_2 -х(мол.%)SmO_{1.5} (а, в, д) и ZrO_2 -х(мол.%)YbO_{1.5} (б, г, е) с различным содержанием лантаноида (х): х = 0.22 (а, б), 0.25 (в, г), 0.27 (д), 0.30 (е)

Таблица III.13. Значения энергии активации спекания Q_s , величины усадки ΔL_{max} и относительная плотность (ρ_{oth}) для исследуемых керамик.

Керамика	Энергия а спекан	ктивации иия Q _s	$\Delta L_{max},$ MM	р _{отн} , %
	Р=70 МПа ^(*)	Р=25 МПа (**)		
ZrO ₂	189 кДж/моль 9.3 kT _m	231 кДж/моль 9.8 kT _m	-	90.9 - 91.5
ZrO ₂ - 0.22(мол.%) SmO _{1.5}	203 кДж/моль 8.2 kT _m	-	2.28	100.0
ZrO ₂ -	196	-	2.20	99.2

0.25(мол.%) SmO _{1.5}	кДж/моль 7.9 kT _m			
ZrO ₂ - 0.27(мол.%) SmO _{1.5}	186 кДж/моль 7.5 kT _m	-	2.18	97.4
ZrO ₂ - 0.22(мол.%) YbO _{1.5}	-	155 кДж/моль 6.6 kT _m	1.61 - 1.65	96.1
ZrO ₂ - 0.25(мол.%) YbO _{1.5}	-	144 кДж/моль 6.1 kT _m	1.45 - 1.50	94.7
ZrO ₂ - 0.30(мол.%) YbO _{1.5}	_	139 кДж/моль 5.9 kT _m	1.78 - 1.80	95.8

^(*) – точность определения энергии активации составляла 20 кДж/моль ^(**) – точность определения энергии активации составляла 15 кДж/моль

Проанализировали представленные в таблице III.13 и на рисунках III.44 и III.45 данные: зависимость плотности керамики от содержания самария Sm^{3+} и иттербия Yb^{3+} имела немонотонный характер с максимумом. При концентрациях оксидов Sm или Yb менее 0.22% имело место повышение плотности керамики от ~91% до ~100% и от ~91% до 96.1% при увеличении концентрации оксида иттербия. При этом дальнейшее повышение концентрации оксидов как самария, так и иттербия привело к уменьшению плотности керамики до 96.1% при введении 0.27(моль.%)SmO_{1.5} и до 95.8%

123

при введении 0.30(мол.%)YbO_{1.5}.

Отметили, что скорость усадки S при спекании керамики ZrO_2 -0.25(мол.%)YbO_{1.5} была в 2 раза меньше, чем при спекании образцов керамики ZrO_2 -0.25(мол.%)SmO_{1.5} при тех же температурах, но заметно превышала скорость усадки порошков оксида циркония ZrO_2 . На основании этого сделали вывод, что «введение» YbO_{1.5} в керамику на основе оксида циркония привело к замедлению процесса ее спекания по сравнению с SmO_{1.5}.

Фазовый состав керамик в процессе спекания контролировали методом РФА. Данные РФА для всех керамических образцов представили на рисунке III.46. Их анализ показал, что фазовый состав порошков и керамик идентичен.



Рис. III.46. Данные РФА. Исходные порошки (а) и полученные керамики (б) составов ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5} (1300 °C), x = 0 (1), 0.22 (2), 0.25 (3), 0.27 (4) и ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} (1000 °C), x = 0.22 (5), 0.25 (6), 0.30 (7).

Из рентгенографических данных следовало, что для керамик системы

ZrO₂-х(мол.%)SmO_{1.5} и системы ZrO₂-х(мол.%)YbO_{1.5} наблюдали смещение положений рефлексов отражения с увеличением концентрации оксидов лантаноидов в составе твердых растворов в область больших углов отражения 20, что свидетельствовало об уменьшении межплоскостных расстояний.

Для порошковых и керамических образцов рассчитали параметры ячеек и с использованием метода Шеррера размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Результаты расчетов представили в таблице III.14. Проанализировали полученные данные и установили, что увеличение параметра ячейки порошков и керамик при увеличении концентрации лантаноидов в составе твердых растворов имело монотонный характер, причём более крупные ионы Sm³⁺ приводили к большему расширению ячейки, чем ионы Yb³⁺меньшего размера.

Таблица III.14. Параметры элементарных ячеек и размеры частиц оксида ZrO_2 (монокл. синг, пр.гр. $P2_1/a$) и твердых растворов ZrO_2 -LnO_{1.5}, Ln = Sm, Yb (кубич. синг., пр.гр. Fm3m).

N⁰	Соединение	Порошо	ЭК	Керамика	
		Параметр а,	Размер	Параметр а,	Размер
		Å	частиц,	Å	частиц,
		(кубич.синг.)	nm	(кубич.синг.)	nm
1	ZrO ₂	$5.07{\pm}0.005^{(*)}$	45.4±5.	-	39.5±4.9
			6		
2	ZrO ₂ -	5.167±0.002	33.3±4.	5.171±0.002	26.4±3.3
	0.22(мол.%)Sm		1		
	O _{1.5}				
3	ZrO ₂ -	5.172±0.002	17.1±5.	5.174±0.002	18.8±2.4
	0.25(мол.%)Sm		6		

	O _{1.5}				
4	ZrO ₂ -	5.183±0.002	27.3±2.	5.176±0.002	40.0±5.0
	0.27(мол.%)Sm		1		
	O _{1.5}				
5	ZrO ₂ -	5.135±0.002	38.0±4.	5.120±0.002	52.5±6.6
	0.22(мол.%)Үb		8		
	O _{1.5}				
6	ZrO ₂ -	5.137±0.002	39.4±4.	5.122±0.002	38.1±4.8
	0.25(мол.%)Үb		9		
	O _{1.5}				
7	ZrO ₂ -	5.139±0.002	44.4±5.	5.124±0.002	28.2±3.5
	0.30(мол.%)Yb		6		
	O _{1.5}				

(*) тригональная сингония.

Гидролитические испытания выполнили на примере образцов состава $ZrO_2-0.25(Mon.\%)SmO_{1.5}$ и $ZrO_2-0.25(Mon.\%)YbO_{1.5}$ с различными размерами зёрен и величинами плотностей. Исследования провели в статическом режиме (T = 90 °C, P = 1 атм.) в дистиллированной воде в течение 56 сут. Минимальные достигнуты скорости выщелачивания на 56 сутки составили, Ri_{min} (г/см²·сут): $1.7 \cdot 10^{-10}$ и $0.9 \cdot 10^{-10}$.

Анализ результатов рентгенофазового анализа показал, что фазовый состав образцов после контактирования с водой не изменился (Рис. III.47), что свидетельствовало о высокой устойчивости химического и фазового составов полученных керамик.

126



Рис. III.47. Данные РФА. Керамический образец состава ZrO₂-0.25(мол.%)SmO_{1.5} до (1) и после (2) гидролитического испытания; х – рефлексы материала кюветы

Простота получения керамики, отсутствие пылящих стадий при синтезе порошка, низкая продолжительность (методом SPS) и температура (методом золь-гель технологии) синтеза являются несомненными достоинствами выбранного подхода.

III.9. Спектроскопические исследование (определение ширины запрещённой зоны) объектов

Для определения энергии (ширины) запрещённой зоны E_g полупроводниковых соединений, являющихся фотокатализаторами, были записаны спектры диффузного отражения и построены графики функции

127

Кубелки-Мунка (Рис. III.48).





Рис. III.48. Спектры диффузного отражения (функция Кубелки-Мунка) соединений-фосфатов вида $Cs_2Mg_2(WO_4)_3$ (a), $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$ (б), $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$ (в), $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$ (г), $CsMgPO_4$ (д), $CsZnPO_4$ (е) и график $F(R_{\infty})^2 = f(hv)$ (ж, з, и, к, л, м соответственно).

Путём графического анализа полученных спектров зависимости коэффициента поглощения для прямозонного полупроводникового материала от длины волны (табл. III.15) были получены следующие величины энергии запрещённой зоны исследуемых фосфатов составов $Cs_2Mg_2(WO_4)_3$, $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$, $CsMgPO_4$, $CsZnPO_4$, соответственно.

Таблица III.15 Параметры элементарных ячеек и размеры частиц оксида ZrO_2 (монокл. синг, пр.гр. $P2_1/a$) и твердых растворов ZrO_2 -LnO_{1.5}, Ln = Sm, Yb (кубич. синг., пр.гр. F3m).

	Соединение	E _g ,	Х	Ev calc	Ec calc
		эВ		H2O	H2O
x-1	Cs2Mg2(WO4)3	3.58	5.646488	-7.43649	-3.85649
x-2	Ca0.25Sr0.25[Zr2(PO4)3]	3.15	6.360194	-7.93519	-4.78519
x-3	Cs0.875Ba0.125[Li0.125Zn0.875Al0.5P1.5O6]	3.08	5.776119	-7.31612	-4.23612
x-11	CsMgPO4	3.57	5.480443	-7.26544	-3.69544
x-12	CsZnPO4	3.14	5.61609	-7.18609	-4.04609
x-10	K1.4Cs0.3Sm0.3[Mg0.8Zr1.2(PO4)3]	нет	нет	нет	нет

Из результатов исследования видно, что исследуемые соединения $Cs_2Mg_2(WO_4)_3$, $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$, $CsMgPO_4$, $CsZnPO_4$ имеют край фундаментального поглощения в ближней УФ области ~ 346-394 нм.

В работах [162-164] было показано, что существует линейная корреляция между электроотрицательностью атомов в определении по Пирсону (электрохимический потенциал атомов, χ), составляющих оксидные соединения, и сродством к электрону соединения (ЕА). Если принять, что положение уровня Ферми соединения будет располагаться посередине между уровнем проводимости и краем валентной зоны, то величина сродства к электрону составит [165, 166]:

$$EA = -E_C = \chi - 1/2E_g$$
 (4)

Электроотрицательность соединения в данном случае рассчитывается по формуле

$$\boldsymbol{\chi} = \left(\prod_{k=1}^{p} \boldsymbol{\chi}_{k}\right)^{\frac{1}{p}} \tag{5}$$

где p – число атомов полупроводника и k=1, 2, 3…k, χ_k – электроотрицательность атома [1].

Таким образом, уровень проводимости и край валентной зоны полупроводников в водном растворе будут равны, соответственно [166]:

$$E_{c}=-\chi+1/2E_{g}-E_{0}$$
 (3)
 $E_{v}=-\chi-1/2E_{g}-E_{0}$ (4)

где E₀ – константа, связывающая электрод сравнения и уровень вакуума (E₀ = -4.5 В для NHE – стандартного водородного электрода).

Схематичная энергетическая зонная диаграмма полученных соединений представлена на рисунке III.49.



Рис. III.49. Схематичная электронная диаграмма для исследованных соединений

Таким образом, полученные фосфаты будут обладать способностью к фотокаталитическому окислению органических соединений в водной и парогазовой среде, так как стандартные окислительно-восстановительные потенциалы O₂/H₂O (1,23 B, -5,67 эВ относительно уровня вакуума),

 H_2O_2/H_2O (1,77 B, -6,27 эВ относительно уровня вакуума) и O_3/H_2O (2,07 B, -6,57 эВ относительно уровня вакуума) располагаются между уровнем валентной зоны и дном зоны проводимости этих соединений. Исследованные соединения будут способны к разложению воды до водорода, так как их запрещенная зона перекрывает стандартный окислительновосстановительный потенциал реакции $2H^+/H_2$ (0,00 B, -4,44 эВ относительно уровня вакуума).

В дальнейшем, планируется провести испытания фотокаталитической активности этих соединений на практике в жидкой и паро-газовой фазе в реакциях окисления ароматических углеводородов под воздействием УФ- и видимого спектра излучения.

Работа по исследованию фотокаталитической активности в жидкой и парогазовой фазе данных соединений носит прикладной характер и проводится рамках поисковых исследований новых эффективных В устойчивых фотокатализаторов химически И термически процессов разложения ароматических углеводородов. Данный блок исследований выполнен при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

<u>Заключение</u>

1. Концепция замкнутого ядерного топливного цикла, принятая в передовых в области развития атомной энергетики странах, ставит перед специалистами разных областей знаний новые наукоемкие задачи, от решения которых зависит экологическая безопасность. Промышленно освоенная технология остекловывания ВАО формирует продукт, имеющий недостатки, обусловленные кристаллизацией стекла под действием радиогенного тепла при длительном хранении. Прогрессивными в этом отношении являются разрабатываемые в мире технологии иммобилизации и трансмутации с использованием керамик. Такой подход при обращении с ВАО, развиваемый в настоящей работе, бесспорно актуальнен.

2. При разработке новых керамических материалов концепция изоморфизма (изо- и гетеровалентного) является базовой, т.к. структуры, обеспечивающие реализацию широкого изоморфизма, позволяют разнообразными формировать растворы составляющими твердые с компонентами. Образуются монофазные при ЭТОМ продукты «универсальные растворители» будут способствовать улучшению таких функциональных свойств как термическая, термомеханическая, радиационная и химическая стабильности. С этих позиций в настоящей работе осуществили выбор кристаллических форм, разрабатываемых для иммобилизации и трансмутации компонентов ЯТЦ. Выбранные структурные модификации имеют природные аналоги – это структурные типы минералов коснарита, монацита, витлокита, граната, поллуцита, флюорита.

3. разработке При химических составов фаз, включающих необходимые атомы (катионы), авторы используют ранее разработанные ими принципы кристаллохимического «конструирования» простых и сложных композиций. Кристаллохимический подход позволяет формировать составы регулируемыми физико-химическими химических систем С характеристиками, что является актуальным как для материалов-керамик радиохимического назначения (иммобилизации отходов, трансмутации минор-актинидов), так и для других применений. Развитие базовых знаний в области структурообразования и кристаллохимии, осуществляемое в настоящей работе, является научным фундаментом для реализации поставленных и решаемых практических задач.

4. В концепции материаловедения «состав – структура – способ синтеза – свойство» этап получения материала, выбора условий синтеза является одним из принципиально важных. В данной работе метод высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering) является уникальным при разработке керамик с повышенными характеристиками устойчивости и способствующим повышению экологической безопасности при работе с радиоактивными системами. Использование в настоящей работе SPS технологии при получении керамик позволило получить объекты с относительными плотностями до 99 – ~ 100 % за интервал времени от 1 до 13 мин с высокими характеристиками механической стабильности.

5. В развитие концепции «функциональная керамика, химически устойчивая и с регулируемыми характеристиками», проведены исследования по определению термической стабильности, механических прочностных харпактеристик, радиационной и гидролитической устойчивости.

6. По совокупности проведённых исследований можно сделать вывод о высокой термической, фазовой, гидролитической радиационной И стабильности большинства полученных соединений. Особую нами стабильность в экспериментах проявили керамики со структурами типа сложного оксида поллуцита, солевые фосфаты типа NZP, ксенотима, лангбейнита.

<u>Выводы</u>

1. Были смоделированы с применением принципов кристаллохимии более 30 соединений: простые и сложные оксиды, силикаты, фосфаты и вольфраматы различного состава;

2. Соединения были получены методом золь-гель технологии в виде монофазных продуктов. Часть из полученных веществ (индивидцальные вещества и твёрдые растворы) была известна ранее, однако большинство из них были синтезированы впервые. Количество и продолжительность стадий термической обработки и диспергирования сведены к минимуму;

3. Данные поликристаллические образцы были предварительно исследованы на предмет монофазности, химического состава, термической стабильности и результатов. Затем проведён выбор объектов исследования для получения керамик и сравнительного системного анализа их характеристик;

4. Методами ЭИПС (SPS) получены партии по 10-12 керамических образцов каждого исследуемого состава. Продолжительность усадки составляла 0,5 – 10 мин, при температуре 750 – 1350 °C (в зависимости от состава образца); были достигнуты значения относительной плотности ρ = 96,4 – 99,9 %. Согласно данным СЭМ, крупные поры или дефекты (более 1 мкм) на поверхности таблеток не наблюдаются. Размеры кристаллитов керамики менее 1 мкм.

5. Проведены радиационные испытания керамик с последующим термическим восстановление метамиктной фазы. Все керамики обладают высоким пороговым значением критического флюенса при облучении указанным типов ионов, способны восстановиться из метамиктной фазы под действием температуры, характеризуются как радиационноустойчивые по параметру dpa.

6. Были проведены гидролитические испытания ранее облучённых, аморфизированных керамик после термического восстановления. Минимальные скорости выщелачивания ионов находятся на уровне 1·10⁻⁴-1·10⁻⁷ г/(см²·сут). Такие исследования были проведены впервые и

характеризуют исследованные вещества как гидролитически устойчивые после радиационных испытаний.

Список литературы

 Воронков, А.А. О принципах формирования смешанных каркасов и их формуле / А.А. Воронков, В.В. Илюхин, Н.В. Белов // Кристаллография. – 1975. – Т. 20. – № 3. – С. 556–566.

Hagman, L.O. The crystal structure of NaMe₂^{IV}(PO₄)₃; Me^{IV} = Ge, Ti, Zr / L.O. Hagman, P. Kierkegaard // Acta Chemica Scandinavica – 1968. – V. 22. – I.
 6. – P. 1822–1832.

3. Abrahams, S.C.Refinement of the Structure of Grossularite Garnet / S.C. Abrahams, S. Geller // Acta Crystallographica – 1958. V.11. B 37. P. 437–441.

Zemann, A. Die Kristallstruktur von Langbeinit, K₂Mg₂(SO₄)₃ / A. Zemann, J. Zemann // Acta Crystallographica. – 1957. – V.10. – I. 6. – P. 409-413.

5. Калинин, В.Б. Катионная подвижность в ортофосфатах // Итоги науки и техники / Калинин В.Б., Стефанович С.Ю. – Москва : Химия твердого тела : ВИНИТИ, 1992. – Т.8. – 133 с.

Орлова, А.И. Семейство ортофосфатов со структурой лангбейнита.
 Кристаллохимический аспект и радиохимические проблемы / А.И. Орлова,
 А.К. Корытцева, Е.Е. Логинова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 1. – С.
 48–57.

7. Орлова, А.И. Изоморфизм в фосфатах NZP-подобного строения и радиохимические проблемы / А.И. Орлова // Радиохимия. – 2002. – Т.44. – № 5. – С. 385–403.

8. Трубач, И.Г. Фазообразование и новые соединения в системе сложных ортофосфатов калия, циркония и элементов в степени окисления +1, +2 и +3 : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / И.Г. Трубач; ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2003. – 115 с.

9. Wulff, H. The crystal structure of $K_2REZr(PO_4)_3$ (RE=Y, Gd) isotypic with langbeinite / H. Wulff, U. Guth, B. Loescher // Powder Diffrraction. – 1992. – V. 7. – P. 103–106.

10. Losilla, E.R. NASICON to scandium wolframate transition in $Li_{1+x}M_xHf_{2-x}(PO_4)_3$ (M=Cr, Fe): structure and ionic conductivity / E.R. Losilla, S. Bruque, M.A.G. Aranda, L. Moreno-Real, E. Morin, M. Quarton. // Solid State Ionics. – 1998. – V. 112. – I. 1-2. – P. 53–62.

11. Masse, R. Crystal structure of the lacunary monophosphate potassium titanium triphosphate: Lacunary monophosphates niobium germanium triphosphate and $M^{5+}Ti(PO_4)_3$ where M^{5+} =antimony, niobium, tantalum / R. Masse, A. Durif, J.C. Guitel, I. Tordjmman // Bulletine Society of France Mineralogist and Crystallographie. – 1972. – V. 95. – I. 5. – P. 47–55.

12. Leclaire, A. $K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$ with $0 \le x \le 0.5$: A mixed-valence nonstoichiometric titanophosphate with the langbeinite structure / A. Leclaire, A. Benmoussa, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau. // J. Solid State Chem. – 1989. – V. 78. – I. 2. – P. 227–231.

Лунежева, Е.С. Кристаллическая структура КТі₂(PO₄)₃ / Е.С.
 Лунежева, Б.А. Максимов, О.К. Мельников // Кристаллография. – 1989. – Т.
 34. – № 5. – С. 1119–1122.

14. Isasi, J. Synthesis, structure and conductivity study of new monovalent phosphates with the langbeinite structure / J. Isasi, A. Daidouh // Solid State Ionics. – 2000. – V. 133. – P. 303–313.

15. Perret, R. Etudes cristallochimiques des monophosphates triples $M_2^{IM^I^II^I} M^{I^I} M^{I^I} (PO_4)_3$ (M^I = Na, K; M^I^I^I = Cr, Fe, Ga, Rh; M^I^V = Ti, Sn, Zr, Hf) / R. Perret // Journal of Less Common Metals. – 1988. – V. 144. – I. 2. – P. 195–200.

16. Guth, U. Structure and electrical conductivity of polycrystalline $K_2YZr(PO_4)_3 / U$. Guth, B. Löscher, P. Schmidt, H. Wulff, H.-H. Möbius // Solid State Ionics. – 1988. – V. 51. – I. 3–4. – P. 183–185.

17. Louer, D. A powder diffraction study of MIBaIn₂(PO₄)₃ (MI=Na, K, Cs) with a langbeinite-type structure / D. Louer, V. Moise, M. Liegeois-Duyickaerts, A. Rulmont // Powder diffraction. – 2002. – V. 17. – I. 1. – P. 1–6.

18. Battle, P.D. The crystal structure and magnetic properties of the synthetic

langbeinite KBaFe₂(PO₄)₃ / P.D. Battle, A.K. Cheetham, W.T.A Harrison, G.J. Long // Journal of Solid State Chemistry. -1986. - V. 62 - I. 1. - P. 16-25.

19. Battle, P.D. The magnetic properties of the synthetic langbeinite $KBaCr_2(PO_4)_3$ / P.D. Battle, T.C. Gibb, S. Nixon, W.T.A. Harrison // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – V. 75. – P. 21–29.

20. Boudjada, A. Les phosphates triples MIICrTi(PO₄)₃ MII=Mg, Mn, Co,
Ni, Zn, Cd, Pb, Ca, Sr, Ba / A. Boudjada, R. Perret // Bulletin de Minéralogie. –
1977. – V. 100. – № 1. – P. 5–8.

21. Орлова, В.А. Закономерности образования, строение и свойства каркасных фосфатов октаэдро-тетраэдрического типа кубического строения (тип лангбейнита) : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / В.А. Орлова; ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2005. – 118 с.

22. Henderson, C.M.B. Leucite-pollucite structure-type variability and the structure of a synthetic end-member calcium wairakite $(CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O) / C.M.B.$ Henderson, A.M.T. Bell, S.C. Kohn, C.S. Page // Mineralogical Magazine. – 1998. – V. 62. – I. 2. – P. 165–178.

23. Mazzi, F. Is each analcime different? / F. Mazzi, E. Galli // American Mineralogist. – 1978. – V. 63. – P. 448–460.

24. А.И. Кристаллохимический разработке Орлова, подход при фосфатных материалов для формирования экологически безопасных химических форм утилизации Сs-содержащих отработанных ферроцианидных сорбентов / А.И. Орлова, Е.Е. Логинова, А.А. Логачева, В.Т. Демарин, О.В. Шмидт, А.Ю. Николаев // Радиохимия. – 2010. – Т.52. – № 5. – C. 391–396.

 Алой, А.С. Цезий-литийсодержащий алюмофосфат общей формулы Cs₂LiAl₂(PO₄)₃ со структурой поллуцита и способы его получения / А.С. Алой, А.В. Трофименко, Т.И. Колычева, А.Г. Тутов // Патент РФ № RU 96 102 204 А. Дата подачи заявки : 06.02.1996.

26. Torres-Martinez, L.M. Synthesis of $Cs_2BeSi_5O_{12}$ with a pollucite structure

/ L.M. Torres-Martinez, J.A. Gard, R.A. Howie, A. West. // Journal of Solid State Chem. – 1984. – V. 51. – I. 1. – P. 100–103.

27. Yanase, I. Structural phase transition of Na-substituted Cs-leucite compounds in the range 123–1173 K / I. Yanase, K. Ichiyoshi, H. Kobayashi // Solid State Communications. -2006. - V. 139. - I. 1. - P. 1-4.

28. Bubnova, R.S. Crystal structure and thermal behaviour of boropollucite $CsBSi_2O_6$ / R. S. Bubnova, N. K. Stepanov, A. A. Levin, S. K. Filatov, P. Paufler, D. C. Meyer // Solid State Sciences. – 2004. – V. 6. – I. 7. – P. 629–637.

29. Torres-Martinez, L.M. New family of silicate phases with the pollucite structure / L.M. Torres-Martinez, J.A. Gard, A.R. West. // Journal of Solid State Chem. – 1984. – V. 53. – I. 3. – P. 354–359.

30. Isobe, M. Magnetic properties of quasi-one-dimensional magnets $AM^{3+}Si_2O_6$ (A=Li, Na; M=Ti, V, Cr) / M. Isobe, Y. Ueda // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 272–276. – I. 2. – P. 948–949.

31. Mazza, D. On the substitution of Fe and B for Al in the pollucite $(CsAlSi_2O_6)$ structure / D. Mazza, M. Lucco-Borlera. // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. – V. 17. – I. 14. – P. 1767–1772.

32. Ren, X. Novel $CsAl_2PO_6$ of pollucite structure: Synthesis and characterization / X. Ren, S. Komarneni, D.M. Roy // Materials Research Bulletine. – 1990. – V. 25. – I. 5. P. 665–670.

33. Komarneni, S. Microwave-hydrothermal processing of BiFeO₃ and CsAl₂PO₆ / S. Komarneni, V.S. Menon, Q.H. Li, R. Roy, F. Ainger // Journal fo the American Ceramic Society. -1996. -V. 79. $-N_{2}$ 5. -P. 1409–1412.

34. Алой, А.С. Новое соединение CsAlLi_{0.5}P_{1.5}O₆ со структурой типа поллуцита, образующееся в процессе синтеза и кристаллизации цезийалюмофосфатного стекла / А.С. Алой, Т.И. Кольцова, А.В. Трофименко, А.Г. Тутов. // Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – №3. С.254–255.

35. Лавёров, Н.П. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы / Н.П. Лавёров, В.И. Величкин, Б.И.

Омельяненко, С.В. Юдинцев, В.А. Петров, А.В. Бычков. – Москва : ИГЕМ РАН; ИФЗ РАН, 2008. – 280 с. – ISBN 978-5-889-18010-4.

36.Reactor Status report. Operational & Long-Term Shutdown Reactors //Международное Агенство по Атомной Энергетике : официальный сайт. –Вена,2021.Lurk:URL:https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByCountry.aspx(дата обращения: 14.04.2021).

37. Yudintsev, S.V. Matrices for immobilization of the rare earth–actinide waste fraction, synthesized by cold crucible induction melting / S.V.
Yudintsev, S.V. Stefanovsky, M.Yu. Kalenova, B.S. Nikonov, M.S.
Nikol'skii, A.M. Koshcheev, A.S. Shchepin // Radiochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 321–333.

 Mal'kovskii, V.I. Assessment of the Safe Isolation of Solid Radwaste in Subsurface Repositories / V. I. Mal'kovskii, S. V. Yudintsev, V. S. Gupalo // Atomic Energy. – 2019. – V. 126. – P. 116–123.

39. Горский, В.В. Ядерное топливо с инертной матрицей (IMF). Часть І /
В.В. Горский // Атомная техника за рубежом. – 2000. – № 10. – С. 3–8.

40. Горский, В.В. Ядерное топливо с инертной матрицей (IMF). Часть II / В.В. Горский // Атомная техника за рубежом. – 2000. – № 11. – С. 3–11.

41. Горский, В.В. Ядерное топливо с инертной матрицей (IMF). Часть IV

/ В.В. Горский // Атомная техника за рубежом. 2001. – № 1. – С. 3–12.

42. Brownfield, M.E. Kosnarite, $KZr_2(PO_4)_3$, a new mineral from Mount Mica and Black Mountain, Oxford County, Maine / M.E. Brownfield, E.E. Foord, S.J. Sutley, T. Botinelly // American Mineralogist. – 1993. – V. 78. – P. 653–656.

43. Hagman, L.O. The crystal structure of $NaMe_2^{IV}(PO_4)_3$; MeIV= Ge, Ti, Zr / L.O. Hagman, P. Kierkegaard // Acta Chemica Scandinavica. – 1968. – V. 22. – $N \circ 6. - P. 1822-1832.$

44. Ojovan, M.I. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies / M.I. Ojovan. – Oxford : Woodhead Publishing Ltd., 2008. – 488 p. – ISBN 978-1-845-69626-9.

45. Петьков, В.И. Архитектура фосфатов с каркасами состава
R_{0.33}Zr₂[PO4]₃ (где R - РЗЭ) / В.И. Петьков, Г.И. Дорохова, А.И. Орлова,
Я.В. Федотова // Кристаллография. – 2001. – Т.46. – № 1. – С. 76–81.

46. Moschetti, T.L. Characterization of a Ceramic Waste Form Encapsulating Radioactive Electrorefiner Salt / T.L. Moschetti, W. Sinkler, T. DiSanto, M.H. Noy, A.R. Warren, D. Cummings, S.G. Johnson, K.M. Goff, K.J. Bateman, S.M Frank // MRS Online Proceedings Library. – 1999. – V. 608. – P. 577.

47. Oota, T. Thermal expansion behavior of $NaZr_2(PO_4)_3$ type compounds / T. Oota , I. Yamai // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – V. 69. – No 1. – P. 1–6.

48. Орлова, А.И. Длительные гидротермальные испытания кристаллических фосфатов семейства NZP / А.И. Орлова, В.Н. Зырянов, О.В. Егорькова, В.Т. Демарин // Радиохимия. – 1996. – Т. 38. – № 1. – С. 22–25.

49. Abmamouch, R. Synthesis and properties of copper - hafnium triphosphate $Cu_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$ / R. Abmamouch, S. Arsalane, M. Kasimi, M. Zijad // Materials Research Bulletine. – 1997. – V. 32. – No. 6. – P. 755–766.

50. Петьков, В.И. О существовании фаз со структурой NaZr₂(PO₄)₃ в рядах двойных ортофосфатов с различными соотношениями щелочного элемента и циркония / В.И. Петьков, А.И. Орлова, О.В. Егорькова // Журнал структурной химии. – 1996. – Т. 37. – № 6. – С. 1104–1113.

51. Орлова, А.И. Получение и кристаллохимические свойства фосфатов BRM(PO₄)₃, содержащих f-, d- и щелочные элементы / А.И. Орлова, Д.Б. Китаев, М.П. Орлова, Д.В. Кеменов, Г.Н. Казанцев, С.Г. Самойлов, В.С. Куражковская // Радиохимия. – 2003. – Т.45. – № 3. – С. 97–102.

52. Carrasco, M.P. Preparation and structural study of sodium germanium phosphate-sodium titanium phosphate solid solutions II.- Evolution of thermal expansion with composition / M.P. Carrasco, M.C. Guillem, J. Alamo // Materials Research Bulletine. $-1994. - V. 29. - N_{\odot} 8. - P. 817-826.$

53. Orlova, A.I. Ultralow and negative thermal expansion in zirconium phosphate ceramics / A.I. Orlova, D.V.Kemenov, V.I. Pet'kov, M.V. Zharinova, G.N. Kazantsev, S.G. Samoilov, V.S. Kurazhkovskaya // High Temperature – High Pressure. – $2002. - V. 34. - N_{2} 3. - P. 315-322.$

54. Орлова, А.И. Фосфат эрбия-циркония Er_{0.33}Zr₂(PO₄)₃ семейства NaZr₂(PO₄)₃. Сжатие структуры при нагревании / А.И. Орлова, С.Г. Самойлов, Г.Н. Казанцев, В.Ю. Волгутов, А.Ю. Казакова // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 6. – С. 565–568.

55. Taylor, D. Thermal expansion data XV. Complex oxides with the leucite structure and frameworks based on six-membered rings of tetrahedral / D. Taylor // British Ceramical Transactions Journal. $-1991. - V. 90. - N_{2} 2. - P. 64-69.$

56. Orlova, A.I. Synthesis and Crystal Structure of NZP-Type Thorium— Zirconium Phosphate / A.I. Orlova, V.Yu. Volgutov, G. Castro, S. García-Granda, S.E. Khainakov, J.R. Garcia // Inorganic Cmemistry Communications. – 2009. – V. 48. – P. 9046–9047.

57. Орлова, А.И. Высокотемпературная рентгенография сложных фосфатов кальция, стронция, бария и циркония семейства NaZr₂(PO₄)₃ / А.И. Орлова, С.А. Хайнаков, А.С. Иванова, В.Ю. Волгутов, Х.Р. Гарсиа // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – №. 1. – С. 64–65.

58. Орлова, А.И. Изучение кальцийсодержащих ортофосфатов структурного типа NaZr₂(PO₄)₃ методом высокотемпературной рентгенографии / А.И. Орлова, А.Е. Канунов, С.Г. Самойлов, А.Ю. Казакова, Г.Н. Казанцев // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 185–190.

59. Мартынов, К.В. Пределы замещения Zr и Ti на Al в твердом растворе коснарита включающем щелочные и щелочноземельные катионы-компенсаторы / К.В. Мартынов, Т.С. Лапицкая, А.М. Ковальский, И.Г. Тананаев // Вестник ОНЗ РАН. – 2012. – Т. 4. – № Z9001.

60. Крюкова, А. И. Кристаллические фосфаты семейства NaZr₂(PO₄)₃. Радиационная устойчивость / А.И. Крюкова, И.А. Куликов, Г.Ю.

Артемьева, О.В. Печеневская, В.А. Алферов // Радиохимия. – 1992. – Т. 34. – № 6. – С. 82–89.

Орлова, А.И. О синтезе и радиационной устойчивости фосфатов структуры NZP, содержащих f-элементы / А.И. Орлова, Ю.Ф. Волков, Р.Ф. Мелкая // Радиохимия. – 1994. – T. 36. – № 4. – С. 295–298.

62. Орлова, А.И. Изучение влияния высоких температур и высоких давлений на образование и устойчивость ортофосфатных фаз со структурой [NZP] / А.И. Орлова, В.Н. Зырянов, Е.Р. Вэнс, О.В. Егорькова, Л.А. Харламова // В сборнике тезисов докладов : VII Совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. – Санкт-Петербург, 1995. – С. 99.

63. Быков, Д.М. Плутоний, америций и кюрий в ортофосфатах каркасного строения со структурой минерала коснарита / Д.М. Быков, А.А. Лизин, А.И. Орлова, С.В. Томилин // В сборнике тезисов докладов : Пятая Российская конференция по радиохимии. – Дубна, 2006 г. – С. 215–216.

64. Орлова, А.И. Керамические фосфатные матрицы для высокоактивных отходов. Поведение в гидротермальных условиях / А.И. Орлова, В.Н. Зырянов, А.Р. Котельников, В.Т. Демарин, Е.В. Ракитина // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 6. – С. 120–126.

65. Jantzen, C. Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: overview and advances / C. Jantzen, William E. Lee, M. I. Ojovan // Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up. -2013 - V. 3 - P. 171-272.

66. Kotatkova, J. Concrete and cement composites used for radioactive waste deposition / J. Kotatkováa, J. Zatloukal, P. Reiterman, K. Kolar // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. V. 178-179. – P. 147–155.

67. Крюкова, А.И. Термическая устойчивость фосфатов титана, циркония, гафния и растворимость в расплавах щелочных хлоридов / А.И. Крюкова, Г.Ю. Артемьева, И.А. Коршунов, О.В. Скиба, Ю.П. Клапшин, М.С. Денисова // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31. – № 1. – С.
193–197.

68. Крюкова, А.И. Двойные фосфаты щелочных и редкоземельных элементов, а также титана, циркония, гафния в расплавах хлоридов щелочных металлов / А.И. Крюкова, И.А. Коршунов, Н.В. Воробьева, В.А. Митрофанова // Радиохимия. – 1978. – Т. 20. – № 6. – С. 818–822.

69. Крюкова, А.И. Растворимость и устойчивость в хлоридных расплавах двойных ортофосфатов щелочноземельных металлов и элементов IV группы / А.И. Крюкова, Г.Ю. Артемьева, О.В. Скиба, И.А. Коршунов, М.Б. Полунина // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – № 4. – С. 862–864.

70. Крюкова, А.И. Тепловое расширение двойных фосфатов щелочных металлов и гафния / А.И. Крюкова, А.А. Черников, О.В. Скиба // Радиохимия. – 1988. – Т. 30. – № 5. – С. 622–628.

71. Lenain, G.E. Low thermal expansion of alkali-zirconium phosphates /
G.E. Lenain, H.A. McKinstry, S.Y. Limaye, D.A. Woodward // Materials
Research Bulletine. – 1984. – V. 19. – P. 1451–1456.

72. Lenain, G.E. Structural model for thermal expansion in $MZr_2P_3O_{12}$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) / G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J. Alamo, D.K. Agrawal // Journal of Materials Science. – 1987. – V. 22. – P. 17–22.

73. Metcalfe, B.L. Preparation and Characterization of a Calcium Phosphate Ceramic for the Immobilization of Chloride-containing Intermediate Level Waste
/ B.L. Metcalfe, I.W. Donald, R.D. Scheele, D.M. Strachan // MRS Online Proceedings Library. – 2002. – V. 575. – P. 66-78.

74. Lightfoot, P. Low thermal expansion materials: a comparison of the structural behaviour of $La_{0.33}Ti_2(PO_4)_3$, $Sr_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ and $NaTi_2(PO_4)_3$ / P. Lightfoot, D.A. Woodcock, J.D. Jorgensen, S. Short // International Journal of Inorganic Materials. – 1999. – V. 1. – P. 53–60.

75. Angadi, B. Synthesis and thermal expansion hysteresis of $Ca_{1-x}Sr_xZr_4P_6O_{24}$ / B. Angadi, V.M. Jali, M.T. Lagare, N. Kini, A. Umarji // Bulletine of Materials Science. – 2002. – V.25. – N \circ 3. – P. 191–196.

76. Orlova, A.I. New NZP-based phosphates with low and controlled thermal expansion / A.I. Orlova, A.K. Korittseva, Ye.V. Lipatova, M.V. Zharinova, I.G. Trubach, Yu.V. Evseeva, N.V. Buchirina, G.N. Kazantsev, S.G. Samoilov, A.I. Beskrovny // Journal of Materials Science Letters. – 2005. – V. 40. – P. 2741–2751.

77. Alamo, J. Revision of Crystalline Phases in the system $ZrO_2-P_2O_5$ / J. Alamo, R. Roy // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 51. – P. 270–273.

78. Piffard, Y. β -Zr₂(PO₄)₂SO₄: A zirconium phosphato-sulphate with a Sc₂(WO₄)₃ structure. A comparison between garnet, nasicon, and Sc₂(WO₄)₃ structure types / Y. Piffard, A. Verbaere, M. Kinoshita // Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – V. 71. – P. 121–130.

79. Evans, J.S.O. Negative thermal expansion materials / J.S.O. Evans, T.A.
Mary, A.W. Sleight // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 137. – I.1 –
P. 146–148.

80. Cetinkol, M. Pressure dependence of negative thermal expansion in $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ / M. Cetinkol, A.P. Wilkinson // Solid State Communications. – 2009. – V. 149. – P. 421–424.

81. Cetinkol, M. Structural changes accompanying negative thermal expansion in $Zr_2(MoO_4)(PO_4)_2 / M$. Cetinkol, A.P. Wilkinson, P.L. Lee // Journal of Solid State Chem. – 2009. – V. 182. – P. 1304–1311.

82. Isobe, T. Preparation and properties of negative thermal expansion $Zr_2WP_2O_{12}$ ceramics / T. Isobe, T. Umezome, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada // Materials Research Bulletine. – 2009. – V. 44. – P. 2045–2049.

83. Clavier, N. Crystal chemistry of the monazite structure / N. Clavier, R.
Podor, N. Dacheus // Journal of European Ceramic Society. – 2011. – V. 31. – I.
6. – P. 941–976.

84. Werner, L. Radioactive waste forms for the future / L. Werner, E.
Rodney. – Amserdam, New York : Elsevier Science Publishers, 1988. – 712 p. –
ISBN 0-444-87104-7.

Ni, Y. Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures / Y.
Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano // American Mineralogist. – 1995. – Vol. 80. – P.
21–26.

Milligan, W.O. Structures of ErPO₄, TmPO₄ and YbPO₄ / W.O. Milligan,
D. F. Mullica, G.W. Beall, L.A. Boatner // Acta Crystallographica. – 1983. – V.
39. – I. 1. – P. 23–24.

Mullica, D.F. A new nine-coordination system: Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron / D.F. Mullica, C.K.C. Lok, D.A. Grossie
// Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – V. 63. – P. 452–454.

Milligan, W.O. Structural investigations of YPO₄, ScPO₄ and LuPO₄ / W.O. Milligan, D.F. Mullica, G.W. Beall, L.A. Boatner // Inorganic Chimica Acta. – 1982. – V. 60. – P. 39–43.

89. Mullica, D.F. Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate / D.F. Mullica, D.A. Grossie, L.A. Boatner // Journal of Solid State Chemistry. – 1985. – V. 58. – P. 71–74.

90. Mullica, D.F. Coordination geometry and structural determinations of SmPO₄, EuPO₄ and GdPO₄ / D.F. Mullica, D.A. Grossie, L.A. Boatner // Journal of Solid State Chemistry. – 1985. – V. 109. – P. 105–109.

91. Du, A. Effects of Texture on the Thermal Conductivity of the LaPO4 Monazite / A. Du, C. Wan, Z. Qu, R. Wu, W. Pan // Journal of America Ceramic Society. – 2010. – V. 93. – I. 9. – P. 2822–2825.

92. Brandt, F. Conditioning of minor actinides in lanthanum monazite ceramics: A surrogate study with Europium / F. Brandt, S. Neumeier, T. Schuppik, Y. Arinicheva, A. Bukaemskiy, G. Modolo, D. Bosbach // Progress in Nuclear Energy. – 2014. – V. 72. – P. 140–143.

93. Arinicheva, Y. Studies on thermal and mechanical properties of monazite-type ceramics for the conditioning of minor actinides / Y. Arinicheva,
A. Bukaemskiy, S. Neumeier, G. Modolo, D. Bosbach // Progress in Nuclear Energy. – 2014. – V. 72. – P. 144–148.

94. Montela, J.-M. Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid

solution ceramic for nuclear waste storage / J.-M. Montela, B. Glorieux, A.-M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – V. 67. – P. 2489–2500.

95. Ortega, L.H. Pollucite and feldspar formation in sintered bentonite for nuclear waste immobilization / L.H. Ortega, M.D. Kaminski, S.M. McDeavitt // Applied Clay Science. – 2010. – V. 50. – P. 594–599.

96. Бокий, Г.Б. Минералы. Справочник. Том 5. Выпуск 2. Каркасные силикаты. Фельдшпатоиды / Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий, Н.Н. Мозгова, М.Н. Соколова. – Москва : Наука, 2003. – 379 с. – ISBN 5-02-006417-3.

97. He, P. Low-temperature sintered pollucite ceramic from geopolymer precursor using synthetic metakaolin / P. He, D. Jia // Journal of Materials Science. - 2013. - V. 48. - P. 1812-1818.

98. Yanase, I. Synthesis and thermal expansion of (V, P, Nb)-replaced pollucite / I. Yanase, Y. Saito, H. Kobayashi // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 811–815.

99. Yanase, I. Fabrication of low thermal expansion porous body of cubic cesium-deficient type pollucite / I. Yanase, S. Tamai, S. Matsuura, H. Kobayashi
// Journal of European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – P. 3173–3179.

100. Krzhizhanovskaya, M.G. Crystal structure and thermal behavior of a new borosilicate with the CAS framework type / M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, W. Depmeier, S.K. Filatov, V.L. Ugolkov // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 116. – P. 569–574.

101. Bubnova, R.S. Thermal Expansion and Phase Transitions in $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ Borosilicate Solid Solutions / R.S. Bubnova, E.S. Derkacheva, S.K. Filatov, V.L. Ugolkov // Glass Physics and Chemistry. – 2010. – V. 36. – N_{2} . 1. – P. 61–69.

102. Derkacheva, E.S. Transformation of the Crystal Structure in the Series of $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ Borosilicate Solid Solutions / E.S. Derkacheva, M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, S.K. Filatov // Glass Physics and Chemistry. – 2011. –V. 37. – No. 5. – P. 572–578.

103. Montagna, G. Borosilicate and aluminosilicate pollucite nanocrystals for the storage of radionuclides / G. Montagna, R. Arletti, G. Vezzalini, F. Di Renzo // Powder Technology. – 2011. – V. 208. – P. 491–495.

104. Bubnova, R.S. Crystal structure and thermal behaviour of boropollucite $CsBSi_2O_6$ / R.S. Bubnova, N.K. Stepanov, A.A. Levin, S.K. Filatov, P. Paufler, D.C. Meyer // Solid State Sciences. – 2004. – V. 6. – P. 629–637.

105. Логинова, Е.Е. Фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита и радиохимические проблемы / Е.Е. Логинова, А.И. Орлова, Д.А. Михайлов, А.Н. Трошин, Е.Ю. Боровикова, С.Г. Самойлов, Г.Н. Казанцев, А.Ю. Казакова, В.Т. Демарин // Радиохимия. – 2011. – Т. 53 – № 6. – С. 500–508.

106. Орлова, А.И. Фосфорсодержащие соединения цезия со структурой поллуцита. Получение высокоплотной керамики и ее радиационные испытания / А.И. Орлова, А.Н. Трошин, Д.А. Михайлов, В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Н.В. Сахаров, А.В. Нохрин, В.А. Скуратов, Н.С. Кирилкин // Радиохимия. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 87–92.

107. IAED – TECDOC – 1516. Viability of inert matrix fuel in reducing plutonium amounts in reactors // IAEA. – Venna : IAEA in Austria, 2006. –83 p. – ISBN 92-0-110506-1.

108. Орлова, А.И. Изоморфизм в фосфатах NaZr₂(PO₄)₃-типа и радиохимические проблемы / А.И. Орлова // Радиохимия. – 2002. – Т. 44.– № 5. – С. 385–403.

109. Волков, Ю.Ф. Систематика и кристаллохимичесие аспекты неорганическох соединений с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами // Ю.Ф. Волков, А.И. Орлова. – Димитровград : «ФГУП ГНЦ РФ НИИАР», 2004. – 286 с. – ISBN 5-94831-047-7.

110. Krivovichev, S.V. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds // S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev. – Amsterdam : Elsevier, 2007. – 504 p. – ISBN 978-0-444-52111-8.

111. Livshits, T. Natural and Synthetic Minerals - Matrices (Forms) for

Actinide Waste Immobilization // T. Livshits, S. Yudintsev. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2008. – 233 p. – ISBN 978-3-540-77122-7.

112. М. 2009. Юдинцев, С.В. Сложные оксиды структурных типов пирохлора, граната и муратаита – матрицы для иммоболизации актинидных отходов ядерной энергетики : диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / С.В. Юдинцев; ИГЕМ РАН. – Москва, 2009. – 283 с.

113. Caurant, D. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of high Radioactive Nuclear Waste // D. Caurant, P. Loiseau, O. Majerus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas. – New York : Nova Science Publishers, Inc., 2009. – 359 p. – ISBN 978-1-60456-174-6.

114. Burakov, B.E. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation // B.E.
Burakov, M.J. Ojovan, W.E. Lee. – Singapore : World Scientific, 2010. – 198 p.
– ISBN 978-1-84816-418-5.

115. Орлова, А.И. Семейство ортофосфатов со структурой лангбейнита.
Кристаллохимический аспект и радиохимические проблемы / А.И. Орлова,
А.К. Корытцева, Е.Е. Логинова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 1. – С.
48–57.

116. National Research Council (U.S.). Committee on Waste Forms Technology and Performance. Waste Forms Technology and Performance: Final Report. 2011. Committee on Waste Forms Technology and PerformanceNuclear and Radiation Studies Board Division of Earth and Life Studies // National Research Council (U.S.). Committee on Waste Forms Technology and Performance; National Research Council (U.S.). Nuclear and Radiation Studies Board. – Washington, D.C. : National Academies Press, 2011. – 340 p. – ISBN 978-0-309-18733-6.

117. Brinkman, K.S. Development of Crystalline Ceramics for Immobilization of Advanced Fuel Cycle Reprocessing Wastes. Prepared for U.S. Department of Energy. Separations and Waste Forms // K.S. Brinkman, K.M. Fox. – Tang, Los Alamos National laboratory : Savannah River Site (S.C.), 2011. – 51 p.

118. Ewing, R.C. Actinide Waste Forms and Radiation Effects. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, vol. 6 // Ewing, R.C., R.L. Morss, N. Edlestein, J. Fuger. –Amsterdam : Springer, 2010. – 323 p. – ISBN 978-94-007-0210-3.

119. Chakoumakos, B.C. Systematics of the Pyrochlore Structure Type, Ideal $A_2B_2X_6Y$ / B.C. Chakoumakos // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 53. – P. 120–129.

120. Wang, C. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics / C. Wang C., M. Zinkevich, F. Aldinger // Pure and Applied Chemistry. – 2007. – V. 79. – №. 10. – P. 1731–1753.

121. Delage, F. Minor actinide transmutation in an accelerator-driven system prototype: Results from fuel developments within the European programme EUROTRANS / F. Delage, R. Belin, X.-N. Chen, E. D'Agata, F. Klaassen, S. Knol, W. Maschek, J.- P. Ottaviani, A. Rineiski, V. Sobolev, J. Somers, D. Staicu, R. Thetford, J. Wallenius, B. Wernli // Energy Procedia. – 2011. – V. 7. – P. 303–313.

122. Williams, H.R. Metal matrix composite fuel for space radioisotope energy sources / H.R. Williams, H. Ning, M.J. Reece, R.M. Ambrosi, N.P. Bannister, K. Stephenson // Journal of Nuclear Materials. -2013. -V. 433. -I. 1 -3. -P. 116–123.

123. O'Brien, R.C. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets / R.C. O'Brien, R.M. Ambrosi, N.P. Bannister, S.D. Howe, H.V. Atkinson // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 393. – P. 108–113.

124. O'Brien, R.C. Spark Plasma Sintering of W-UO₂ cermets / R.C. O'Brien,
N.D. Jerred // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 433. – P. 50–54.

125. Ryu, H.J. Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / H.J. Ryu, Y.W. Lee, S.I. Cha, S.H. Hong // Journal of Nuclear Materials. -2006. - V. 352. - I. 1 - 3. - P. 341-348.

126. Ogorodbyk, I.V. Synthesis and crystal structure of langbeinite related mixed-metal phosphates $K_{1.822}Nd_{0.822}Zr_{1.178}(PO_4)_3$ and $K_2LuZr(PO_4)_3$ / I.V. Ogorodnyk, I.V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin // Crystal Research and Technology. – 2007. V. 42. – I. 11. – P. 1076–1081.

127. Shpanchenko, R.V. New lead vanadium phosphate with langbeinite-type structure: $Pb_{1.5}V_2(PO_4)_3$ / R.V. Shpanchenko, O.A. Lapshina, E.V. Antipov, J. Hadermann, E.E. Kaul, C.Geibel // Materials Research Bulletine. – 2005. – V. 40. – P. 1569–1576.

Harrison, W.T.A. K₂ScSn(AsO₄)₃: an arsenate-containing langbeinite /
W.T.A. Harrison // Acta Crystallographica. Section C. Crystal Structure comm. –
2010. – C66. – P. 82–84.

129. Kumar, S.P. Synthesis and leachability study of a new cesium immobilized langbeinite phosphate: $KCsFeZrP_3O_{12}$ / S.P. Kumar, B. Gopal // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 615. – P. 419–423.

130. Isasi, J. Synthesis, structure and conductivity study of new monovalent phosphates with the langbeinite structure / J. Isasi, A. Daidouh // Solid State Ionics. – 2000. – V. 133. – P. 303–313.

131. Jiao, M. Optical properties and energy transfer of a novel $KSrSc_2(PO_4)_3:Ce^{3+}/Eu^{2+}/Tb^{3+}$ phosphor for white light emitting diodes / M. Jiao, W. Lu, W. Lu, Q. Zhao, B. Shao, H. You // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – I. 9. – P. 4080–40877.

132. Martynov, K.V. Synthesis and study of the chemical stability and strength of zirconium phosphates with the structure of langbeinite with imitators of highlevel radioactive waste (HLRV) / K.V. Martynov, I.G. Tananaev, A.N. Nekrasov, A.R. Kotel'nikov // Glass Physics and Chemistry. -2017. - V. 43. - I.1. - P. 75-82.

133. Sukhanov, M.V. Sintering mechanism for high-density NZP ceramics /
M.V. Sukhanov, V.I. Pet'kov, D.V. Firsov // Inorganic Materials. – 2011. – V.
47. – I. 6. – P. 674–678.

134. Souamti, A. Effects of Gd_2O_3 doping on the structure and the conduction

mechanism of $K_2Mg_2(SO_4)_3$ langbeinite ceramics: A comparative study / A. Souamti, D. Ben, H. Chehimi // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – V. 265. – P. 115040.

135. Driscoll, L.L. Investigation into the ability of langbeinite-type $K_2M_2(SO_4)_3$ (M = Mn, Fe, Co and Ni) materials to accommodate Na: The importance of the electronegativity of the framework cation / L.L. Driscoll, E.H. Driscoll, P.R. Slater // Journal of Solid State Chemistry. – 2020. – V. 287. – P. 121363.

136. Zhang, S. Energy transfer, superior thermal stability and multi-color emitting properties of langbeinite-type solid-solution phosphor $K_2Dy_{1.5-}$ _xEu_xTa_{0.5}(PO₄)₃ / S. Zhang, D. Zhao, S. Dai, H. Lou, R. Zhang //Journal of Rare Earths. – 2021. – V. 39. – I. 8. – P. 921–929.

137. Souamti, A. Synthesis, structural and electrochemical properties of new ytterbium-doped langbeinite ceramics / A. Souamti, M. Kahlaoui, B. Mohammed, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben, H. Chehimi // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – I. 14. – P. 10939–10947.

138. Balaji, D. Langbeinite phosphosilicates $K_{2-x}Cs_xZr_2P_2SiO_{12}$ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) for cesium encapsulation; synthesis, chemical durability and thermal expansion study / D. Balaji, S.P. Kumar // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – I. 20. – P. 28951–28959.

139. Poornima, V. Role of Nd^{3+} concentration on the microstructure and scintillation behaviour of langbeinite sulphate / V. Poornima, S. Mohan, T.S. Uma // Materials Letters. – 2021. – V. 284. – I. 2. – P. 128997.

140. Hidouri, M. Synthesis and characterization of a new iron phosphate $KSrFe_2(PO_4)_3$ with a langbeinite type structure / M. Hidouri, M.L. López, C. Pico, A. Wattiaux, M.B. Amara // Journal of Molecular Structure. – 2012. – V. 1030. – P. 145–148.

141. Sahare, P.D. Effect of phase transition and particle size on thermoluminescence characteristics of nanocrystalline $K_2Ca_2(SO_4)_3:Cu^+$ phosphor / P.D. Sahare, J.S. Bakare, S.D. Dhole, P. Kumar // Radiation Measurements. - 2012. - V. 47. - I. 11-12. - P. 1083-1091.

142. Преснякова, М.В. Новые фосфаты ниобия, тантала и циркония. Синтез, строение, поведение при нагревании : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / М.В. Преснякова; ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2004. – 140 с.

143. Волгутов, В.Ю. Разработка новых материалов на основе фосфатов со структурой NaZr₂(PO₄)₃ (NZP), устойчивых в условиях высоких температур, тепловых "стрессов" и радиации : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / В.Ю. Волгутов; ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2013. – 150 с.

144. Golovkina, L.S. Ceramics based on Yttrium Aluminium Garnet Comtaining Nd and Sm obtained by Spark Plasma Sintering / L.S. Golovkina, A.I. Orlova, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, N.V. Sakharov // Advance in Ceramic Science and Engineering. -2013. - V.2. - I. 4. - P. 261-265.

145. Gregg, D.J. The thermophysical properties of calcium and barium zirconium phosphate / D.J. Gregg, I. Karatchevtseva, G.T. Triani, G.R. lumpkin,
E.R. Vance // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 441. – P. 203–210.

146. Волков, Ю.Ф. Фосфаты актинидов А^IM^{IV}₂(PO₄)₃ (А^I = Li, Na, K, Rb;
M^{IV} = U, Np, Pu) / Ю.Ф. Волков, С.В. Томилин, А.И. Орлова, А.А. Лизин,
В.И. Спиряков, А.Н. Лукиных // Журнал Неорганической Химии. – 2005. –
Т. 50. – № 11. – С. 1776–1786.

147. Быков, Д.М. Америций и плутоний в тригональных фосфатах (NZP тип) Am_{1/3}[Zr₂(PO₄)₃] и Pu_{1/4}[Zr₂(PO₄)₃] / Д.М. Быков, А.И. Орлова, С.В. Томилин, А.А. Лизин, А.Н. Лукиных // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 211–216.

148. Orlova, A.I. Chemistry and structural chemistry of anhydrous tri- and tetravalent actinide orthophosphates in Book: Krivovichev, S.V. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds // S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev. – Netherlands : Elsevier, 2007. – P. 315–339. – ISBN 978-008-

046-791-7.

149. Sheetz, B.E. Sodium zirconium phosphate (NZP) as a host structure for nuclear waste immobilization: A review / B.E. Sheetz, D.K. Agrawal, E. Breval, R. Roy // Waste Manage. – 1994. – V. 14. – I. 6. – P. 489–505.

150. Орлова, А.И. Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой NaZr₂(PO₄)₃ (NZP) / А.И. Орлова, А.К. Корытцева, А.Е. Канунов, В.Н. Чувильдеев, А.В. Москвичева, Н.В. Сахаров, Н.В. Нохрин, М.С. Болдин // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 372–377.

151. Orlova, A.I. Actinide Phosphates with NaZr₂(PO₄)₃ Structure. High-Speed Production of Dense Ceramics / A.I. Orlova, A.A. Lizin, S.V. Tomilin, A.N. Lukinykh, A.E. Kanunov, V.N. Chuvil'deev, M.S. Boldin, N.V. Sakharov, A.V. Nokhrin // The 49th Conference on Hot Laboratories and Remote Handling «HOTLAB 2012». – Marcoule, France, 2012. – P. 10.

152. Orlova, A.I. Phosphate $Ca_{1/4}Sr_{1/4}Zr_2(PO_4)_3$ of the $NaZr_2(PO_4)_3$ type: synthesis of a dense ceramic material and its radiation testing / A.I. Orlova, V.Yu. Volgutov, D.A. Mikhailov, D.M. Bykov, V.A. Skuratov, V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, N.V. Sakharov // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 441. – P. 232-239.

153. Канунов, А.Е. Синтез и исследование кальций содержащих фосфатосиликатов со структурой NaZr₂(PO₄)₃ / А.Е. Канунов, А.И. Орлова, В.Т. Демарин // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 6. – С. 897–903.

154. Munir, Z. A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D.V. Quach // Journal of American Ceramic Society. -2011. - V. 94. - I. 1. - P. 1-19.

155. Carrol, D. The system PuO_2 -Zr O_2 / D. Carrol // Journal of American Ceramic Society. – 1963. – V. 46. – P. 194–195.

156. Furuya, H. Feasibility study of rock-like fuel and glass waste form for disposal of weapons plutonium in Book: Merz, E.R. Disposal of Weapon Pluonium // E.R. Merz, C.E. Walter. – Dordrecht : NATO ASI series, Kluwer

Academic Publisher, 1996. – P. 107–121.

157. Degueldre, C. Study of a zirconia based inert matrix fuel under irradiation
/ C. Degueldre, C.H. Hellwig // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – V. 320. –
P. 96–105.

158. Yamashita, T. Irradiation behavior of rock-like oxide fuels / T. Yamashita, K. Kuramoto, N. Nitani, Y. Nakano, H. Akie, H. Nagashima, Y. Kimura, T. Ohmichi // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – V. 320. – P. 126–132.

159. Burakov, B.E. Development of crystalline ceramic for immobilization of TRU wastes in V.G. Khlopin Radium Institute / B.E. Burakov, E.B. Anderson // Proc. NUCEF'98, JAERI-Conf.99-004, Part I, Hitachinaka, Ibaraki, Japan – 1998 – P. 295–306.

160. Raison, P.E. Structural investigation of the pseudo-ternary system AmO_2 - CmO_2 - ZrO_2 as potential materials for transmutation / P.E. Raison, R.G. Haire // Journal of Nuclear Materials. – 2003. V. 320. – P. 31–35.

161. Croixmarie, Y. Fabrication of transmutation fuels and targets: The ECRIX and CAMIX-COCHIX experience / Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R.J.M. Konings, F. Desmouliere, L. Donnet // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – V.320 – P. 11–27.

162. Butler, M.A. Correlation of photosensitive electrode properties with electronegativity / M.A. Butler, D.S. Ginley // Chemical Physics Letters. – 1977.
– V. 47. I. 2. – P. 319–321.

163. Butler, M.A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 / M.A. Butler // Journal of Applyed Physics. – 1977. – V. 48. – I. 5. – P. 1914–1920.

164. Butler, M.A. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor –
Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities / M.A. Butler, D.S. Ginley
// Journal of Electrochemical Society. – 1978. – V. 125. – I. 2. – P. 228–232.

165. Zahedi, E. A first–principles study on polar hexagonal $Cs_2TeM_3O_{12}$ (M = W, Mo): New visible–light responsive photocatalyst / E. Zahedi, M.

Hojamberdiev // Journal of Solid State Chemistry. – 2017. – V. 252. – P. 129– 137.

166. Xu, Y. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals / Y. Xu, M.A.A. Schoonen // American Mineralogist. – 2000. – V. 85. – P. 543–556.