

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»**

*На правах рукописи*

Алексеева Людмила Сергеевна

**ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ  
ТРАНСМУТАЦИИ МИНОР-АКТИНИДОВ И ИММОБИЛИЗАЦИИ  
ВЫДЕЛЕННЫХ ФРАКЦИЙ ВАО**

*Специальность 1.4.1 – Неорганическая химия*

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Нохрин Алексей Владимирович

Нижний Новгород – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Проблема обращения с радиоактивными отходами.....	15
1.2 Стеклообразные матрицы для иммобилизации ВАО.....	20
1.3 Керамические матрицы для иммобилизации РЗЭ .....	23
1.4 Структурный тип граната. Физико-химические свойства сложных оксидов со структурой граната.....	26
1.5 Матрицы для трансмутации актинидов .....	32
1.6 Заключение к главе 1 .....	35
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Объекты исследования .....	37
2.2 Синтез порошков сложных оксидов со структурой граната вида $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ( $x = 0; 0,05; 0,25; 0,45; 0,5$ ) и композиционных порошков с металлами (Ni, W, Mo), MgO и SiC.....	39
2.3 Изготовление керамик и композитов.....	40
2.4 Методы исследования и оборудование.....	42
2.4.1 Рентгенофазовый анализ .....	43
2.4.2 Дифференциально-термический анализ .....	44
2.4.3 Электронная микроскопия .....	44
2.4.4 Методика определения плотности .....	45
2.4.5 Методика определения однородности физико-механических свойств....	45
2.4.6 Изучение теплофизических свойств .....	46
2.4.7 Методика гидrolитических испытаний .....	46
2.4.8 Методика радиационных испытаний .....	48
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	50
3.1 Получение порошков и керамических образцов на их основе.....	50

3.1.1 Соединения и керамики со структурой граната вида $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ , где $x = 0-0,5$ .....	50
3.1.2 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + Ni$ .....	57
3.1.3 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + Mo$ .....	64
3.1.4 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + W$ .....	73
3.1.5 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + MgO$ .....	78
3.1.6 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + SiC$ .....	83
3.2 Теплофизические свойства керамик и композитов на основе оксида $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ со структурой граната .....	88
3.3 Радиационные испытания керамик и композитов .....	94
3.3.1 Керамика YAG:Nd .....	95
3.3.2 Композит $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$ об.% Mo .....	105
3.3.3 Композит $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$ об.% SiC .....	113
3.3.4 Внутреннее облучение .....	121
3.4 Химическая устойчивость керамических образцов .....	126
3.4.1 Влияние температуры на скорость выщелачивания .....	127
3.4.2 Влияние среды на скорость выщелачивания .....	131
3.4.3 Влияние облучения на скорость выщелачивания .....	135
3.5 Заключение к главе 3 .....	138
ВЫВОДЫ .....	141
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	146
Приложение А. Исследование стойкости к термоудару композитов YAG:Nd + $x$ % SiC ( $x = 10, 20, 30, 40$ ) .....	170
Приложение Б. Список работ, опубликованных по теме диссертации .....	176

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Функционирование атомной энергетики сопровождается накоплением ядерных материалов и одной из ключевых проблем является обращение с отходами ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Более половины образующихся отходов составляют высокоактивные отходы (ВАО), наличие и состав которых существенно влияет на радиоэкологическую опасность отходов ЯТЦ.

Эффективность обращения с ВАО можно повысить за счет их фракционирования, в т.ч. с выделением редкоземельно-актинидной фракции (с возможным последующим выделением минорных актинидов (МА) и фракции продуктов деления (ПД). Редкоземельно-актинидная фракция ВАО, в которую входят, в том числе, и МА (Am, Cm, Np и т.д.), является наиболее опасной с точки зрения экологической безопасности. Актиниды обладают высокой токсичностью и большими периодами полураспада ( $T_{1/2}$ ), в частности  $T_{1/2}({}^{241}\text{Am}) = 432$  года,  $T_{1/2}({}^{245}\text{Cm}) = 8,25 \cdot 10^3$  лет,  $T_{1/2}({}^{237}\text{Np}) = 2,1 \cdot 10^6$  лет.

В настоящее время для иммобилизации ВАО используют процесс остекловывания [1, 2]. Поскольку стекло не способно вместить большое количество редкоземельных элементов (РЗЭ), то эффективность технологии остекловывания редкоземельно-актинидной фракции ВАО невелика [3, 4]. Кроме этого, остеклованные ВАО обладают низкой гидролитической устойчивостью при воздействии на них подземных вод, особенно после их неизбежной раскристаллизации при длительном хранении под действием внутреннего радиоактивного излучения и радиогенного тепла. Это потенциально может приводить к попаданию в грунтовые воды компонентов ВАО и, как следствие, к радиоактивному заражению окружающей среды.

В настоящее время перспективными подходами к обращению с МА являются:



- компактирование и последующее захоронение (с включением в термически, радиационно- и химически устойчивые материалы для обеспечения высокого иммобилизационного барьера при захоронении);
- трансмутация с превращением за счет ядерных реакций долгоживущих радионуклидов в короткоживущие или стабильные.

Для реализации этих подходов разрабатываются неорганические соединения со структурами природных минералов с высокой термической, термомеханической, радиационной и химической устойчивостью [5]. Их выбор основан на структурных свойствах и принципах изоморфного включения в состав кристаллической решетки элементов, различных по заряду, размеру, химической природе. Керамические материалы, полученные на основе таких соединений, будут являться надежным барьером, препятствующим выходу опасных радионуклидов в окружающую среду. Такие керамики также могут быть потенциальными топливными матрицами для трансмутации МА в ядерных реакторах, использование которых позволит обеспечить прямое геологическое захоронение без значительной переработки [6].

Соединения со структурой граната являются перспективными матрицами для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции ВАО и для дальнейшего геологического захоронения, и для трансмутации МА [7, 8]. В структуре граната возможны изо- и гетеровалентные замещения основных атомов кристаллической решетки на лантаноиды и актиноиды [9]. Соединения со структурой граната обладают высокой устойчивостью в водных растворах и высокой радиационной стойкостью [10, 11].

Одним из недостатков керамик на основе граната является их низкая теплопроводность и малая трещиностойкость, которые могут приводить к снижению химической устойчивости за счет появления трещин и микротрещин под действием радиогенного тепла. В связи с этим активно разрабатываются и изучаются композитные материалы типа «CerMet» (керамика-металл) и «CerCer» (керамика-керамика), в которых одной из фаз является неорганическое соединение с включенными в его состав радионуклидами, а вторая фаза обладает высокой

теплопроводностью и/или высокой пластичностью (металлы, оксиды, нитриды, карбиды металлов и др.).

### **Цели и задачи**

Целью диссертационной работы является получение и изучение неорганических соединений со структурой граната и наноструктурированных (нанокомпозиционных) материалов на их основе, которые могут быть использованы в качестве матрицы для иммобилизации МА и инертных топливных матриц для их трансмутации.

Для реализации данной цели решались следующие задачи:

1. Разработка фундаментальных основ химико-металлургического метода получения нанокомпозиционных порошков «ядро–оболочка» на основе граната. Синтез и характеристика наноструктурированных порошков граната  $\text{YAG:Nd}$ , а также нанокомпозитных порошков  $\text{YAG:Nd - Met}$  на их основе.

2. Получение керамических материалов на основе граната методом электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС), в том числе:

– наноструктурированных керамик на основе чистого граната  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{YAG:Nd}$ ) и  $\text{Y}_{2,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{YAG:Sm}$ );

– нанокомпозиционных керамик  $\text{YAG:Nd - Met}$ , где Met – Mo, Ni, W;

– нанокомпозиционных керамик  $\text{YAG:Nd - Cer}$ , где Cer – MgO, SiC.

3. Изучение микроструктуры, механических и теплофизических свойств, а также гидролитической и радиационной стабильности керамических наноструктурированных и нанокомпозиционных материалов на основе граната.

4. Разработка оптимальных режимов синтеза порошков и спекания керамик на основе граната с повышенной плотностью, теплопроводностью, гидролитической и радиационной устойчивостью.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые получены и охарактеризованы неорганические соединения со структурой граната составов  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$ ).

Проведены исследования структуры и характеристик соединений  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  с использованием методов рентгеновской дифракции, дифференциального термического анализа и электронной микроскопии. Впервые методом ЭИПС получены высокоплотные наноструктурированные керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ; проведены исследования их структуры и свойств. Показано, что в процессе высокоскоростного нагрева до 1400 °С не происходит изменения строения и структуры соединений  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ . Установлено, что наноструктурное строение синтезированных порошков позволяет обеспечивать достижение высокой относительной плотности керамик при ЭИПС.

2. Разработаны фундаментальные основы химико-металлургического метода получения нанокпозиционных порошков «ядро–оболочка» на основе оксида  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) состава YAG:Nd –  $x$  Met (Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$  об.%). Нанокпозиционные порошки представляют собой частицы граната, на поверхности которых осаждены нанослои металлической фазы. Изложены новые научно обоснованные технологические решения по получению нанокпозиционных порошков YAG:Nd – Met и установлена связь между режимами синтеза и характеристиками порошков.

3. Впервые получены керамики и композиты керамика-металл (YAG:Nd –  $x$  % Met, где Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$  об.%) и керамика-керамика (YAG:Nd –  $x$  % Cer, где Cer – MgO, SiC,  $x = 5, 10, 20, 30, 40$  об.%). Разработаны научно-обоснованные технические решения по получению высокоплотных наноструктурированных керамик YAG:Nd – Met и YAG:Nd – Cer. Полученные керамики охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изучены их механические свойства (микротвердость  $H_v$ , трещиностойкость  $K_{IC}$ ). Установлена связь между режимами синтеза, спекания, плотностью, параметрами нано- и микроструктуры и однородностью свойств керамик.

4. Изучены теплофизические свойства (температуропроводность, теплоемкость, теплопроводность) наноструктурированных керамик YAG:Nd, композитов YAG:Nd –  $x$  Met (Met – Mo, Ni,  $x = 10, 20, 40$  об.%) и YAG:Nd –  $x$  % SiC

( $x = 5, 10, 20, 30, 40$  об.%) в широком интервале температур. Проведены исследования стойкости нанокпозиционных материалов YAG:Nd – SiC к термоудару; впервые изучено влияние содержания частиц SiC на стойкость к распространению трещин при термоударе.

5. Впервые исследована радиационная устойчивость наноструктурированной керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd – 40 об.% Mo, YAG:Nd – 40 об.% SiC при их облучении тяжелыми многозарядными ионами (ТМЗИ) Ar ( $E = 46$  МэВ) и Xe ( $E = 148$  МэВ) в интервале флюенсов от  $6 \cdot 10^{11}$  до  $1 \cdot 10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>. Проанализировано влияния величины флюенса на изменение кристаллической структуры граната YAG:Nd, нано- и микроструктуру, механические свойства приповерхностного слоя керамик. Исследовано влияние внутреннего  $\alpha$ -излучения на устойчивость керамической матрицы на основе граната. Установлена связь между строением, структурой и радиационной устойчивостью соединения YAG:Nd и наноструктурированных керамик и композитов на его основе.

6. Впервые исследована химическая устойчивость наноструктурированной керамики YAG:Nd при различных температурах испытания. Показано, что при малых температурах испытания (25–100 °C) химическая устойчивость керамики определяется структурой и свойствами неорганического соединения YAG:Nd. Впервые показано, что при повышенных температурах (200–300 °C) автоклавных гидrolитических испытаний в наноструктурированной керамике YAG:Nd реализуется механизм межкристаллитной коррозии. Исследовано влияние температуры, среды и облучения ТМЗИ на скорость и механизм выщелачивания иттрия и неодима.

### **Практическая значимость работы**

Работа представляет собой комплексное исследование наноструктурированных керамик и композитов на основе соединения со структурой граната как матриц для иммобилизации РЗЭ и трансмутации МА. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для оптимизации методов и подходов к обращению с редкоземельно-актинидной

фракцией ВАО (включая МА) на радиохимических предприятиях атомной отрасли. Полученные результаты могут быть внедрены на предприятиях ГК «Росатом» (например, ФГУП ПО «Маяк», ФГУП «ГХК» и др.) и применены в технологиях обращения с ВАО.

### **Методология и методы исследований**

Для получения монофазных наноструктурированных порошков со структурой граната YAG:Nd использовался метод осаждения. Для получения нанокпозиционных порошков со структурой «ядро YAG:Nd – высокотеплопроводящая металлическая оболочка Met (Met = Mo, Ni, W)» использовался метод осаждения металлов из раствора солей с последующим восстановительным отжигом в водороде. Для уменьшения степени агломерированности порошков проводился размол в агатовой ступке. Для получения нанокпозиционных порошков YAG:Nd + Cer (Cer = SiC, MgO) использовался метод перемешивания порошков в планетарной мельнице.

Образцы наноструктурированных и нанокпозиционных керамик изготавливались методом высокоскоростного электроимпульсного («искрового») плазменного спекания в вакууме, в условиях приложения одноосного давления.

Для аттестации порошков использовались методы рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для исследования микроструктуры и фазового состава керамик использовались методы растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Для аттестации механических свойств и стойкости к термоударам керамик использовался метод измерения микротвердости. Для измерения коэффициента температуропроводности использовался метод лазерной вспышки, а для измерения теплоемкости – метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Гидролитические испытания проводились в статическом режиме, в дистиллированной, минерализованной, кислотной и щелочной средах. Стандартные гидролитические испытания проводились при комнатной температуре и при 90 °С. Длительные автоклавные гидролитические испытания

проводились при комнатной температуре, при 100, 200 и 300 °С. Радиационная стойкость керамик исследовалась путем облучения ионами Хе и Аг. Поверхность облученных керамик исследовалась методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, также определялась их микротвердость.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности ВАК**

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Соответствие п. 1 паспорта специальности 1.4.1 обусловлено, в первую очередь, разработкой фундаментальных основ химико-металлургического метода получения нанокomпозиционных порошков «ядро–оболочка» на основе оксида  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) состава YAG:Nd –  $x$  Met (Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$  об.%), а также наноструктурированных керамик и композитов на основе этих соединений.

Соответствие п. 5 паспорта специальности 1.4.1 подтверждается результатами исследований структуры, фазового состава, теплофизических свойств, радиационной и гидролитической устойчивости наноструктурированных керамик YAG:Nd и YAG:Nd –  $x$  Met.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность представленных экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, сравнением с экспериментальными данными, полученными другими авторами, использованием современного аналитического оборудования и физических методов исследования.

### **На защиту выносятся:**

1. Условия образования и синтеза монофазных наноструктурированных порошков оксидов  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$ ) со структурой граната, а также нанокпозиционных порошков «ядро–оболочка» на основе оксида  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) состава YAG:Nd –  $x$  Met (Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$  об.%), результаты исследования их структуры и фазового состава.

2. Условия получения наноструктурированных керамик YAG:Nd, композитов керамика-металл (YAG:Nd –  $x$  % Met, где Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$  об.%) и керамика-керамика (YAG:Nd –  $x$  % Cer, где Cer – MgO, SiC,  $x = 5, 10, 20, 30, 40$  об.%) с высокой относительной плотностью; результаты изучения их микроструктуры и механических свойств.

3. Результаты изучения теплофизических свойств (теплоемкости, температуро- и теплопроводности, стойкости к термоударам) наноструктурированной керамики YAG:Nd, композитов YAG:Nd –  $x$  Met (Met – Mo, Ni,  $x = 10, 20, 40$  об.%) и YAG:Nd –  $x$  % SiC ( $x = 5, 10, 20, 30, 40$  об.%).

4. Результаты исследований радиационной устойчивости наноструктурированной керамики YAG:Nd, композитов YAG:Nd – 40 об.% Mo и YAG:Nd – 40 об.% SiC при облучении ТМЗИ (Ar ( $E = 46$  МэВ) и Хе ( $E = 148$  МэВ)). Результаты исследований радиационной устойчивости соединения YAG:Nd при воздействии внутреннего  $\alpha$ -излучения.

5. Результаты исследований гидролитической и химической устойчивости наноструктурированной керамики YAG:Nd в различных условиях. Механизмы выщелачивания Y и Nd из поверхностных слоев наноструктурированной керамики YAG:Nd при различных температурах испытания, в том числе – после облучения ТМЗИ.

**Личный вклад соискателя** заключается в планировании экспериментов, в разработке оптимальных режимов синтеза порошков, в проведении характеризации порошков и керамик с использованием метода рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, проведении гидролитических

испытаний, обработке, интерпретации и систематизации полученных результатов, участии в подготовке и оформлении публикаций. Анализ результатов проводился совместно с научным руководителем.

Спекание керамик выполнялось в НИФТИ ННГУ, под руководством к.ф.-м.н. Болдина М.С. Восстановительный отжиг композитных порошков в среде водорода проводился в НИФТИ ННГУ, под руководством к.ф.-м.н. Н.В. Сахарова. Измерение коэффициента температуропроводности проводилось в НИТУ «МИСИС» и в Институте трансурановых элементов (ITU, г. Карлсруэ, Германия). Исследования порошков методом ПЭМ проведены к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», ИОФ РАН). Анализ состава водных проб проводился в ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН. Радиационные испытания керамик проводились в ОИЯИ, под руководством д.ф.-м.н. Скуратова В.А. Исследования поверхности облученных керамик методом рентгенофазового анализа выполнены в ИФМ РАН, под руководством к.ф.-м.н. П.А. Юнина. Влияние внутреннего  $\alpha$ -излучения проводилось в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Измерения микротвердости керамик проводились в НИФТИ ННГУ, совместно с Зотовым Д.А. и Щербаком Г.В.

### **Апробация работы**

1. Материалы диссертации были представлены на 9 всероссийских и на 4 международных научных конференциях по неорганической химии, кристаллохимии, радиохимии. Результаты работы опубликованы в сборниках докладов следующих конференций: XX, XXI, XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2013, 2014, 2016 гг.); VIII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2014» (г. Санкт-Петербург, 2014 г); VII Российская школа-конференция по радиохимии и радиохимическим технологиям (г. Озерск, 2016); VIII и X Российская конференция по радиохимии "Радиохимия" (г. Железногорск, 2015 г.; г. Санкт-Петербург, 2022 г); XIX, XX, XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (г. Нижний



Новгород, 2016, 2017, 2021 гг.); 6-й международный научный семинар "Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей" (г. Москва, 2017 г.), а также на различных региональных конференциях.

2. Работа над диссертацией велась в рамках грантов РНФ №16-13-1046 «Перспективные керамические минералоподобные материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, улучшение» (рук. Орлова А.И.) и №21-13-00308 «Высокоустойчивые керамические материалы на основе сложных соединений с тетраэдрическими оксоанионами  $\text{XO}_4$ : моделирование, строение, свойства и научные основы технологий синтеза» (рук. Орлова А.И.), в рамках гранта РФФИ №20-21-00145\_Росатом «Высокотемпературные гидrolитические испытания облученных керамических минералоподобных материалов» (рук. Нохрин А.В.), а также в рамках государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 гг. (проект №11.1036.2014/К «Новые многофункциональные керамики на основе сложных неорганических соединений солевого и оксидного характера для перспективных приложений в ядерной энергетике и машиностроении» (рук. Орлова А.И.)).

Результаты диссертации использовались при выполнении хоздоговорных работ с ОАО «ВНИИХТ» (договоры № 812, ФТ-1216-05).

3. Алексеева Л.С. была дважды удостоена стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (гранты СП-257.2018.2; СП-2068.2021.2).

4. По теме диссертации Алексеевой Л.С. в соавторстве опубликовано 15 статей в ведущих научных журналах, индексирующихся в международных базах данных Scopus и Web of Science («Journal of Nuclear Materials», «Materials Chemistry and Physics», «Materials Research Bulletin», «Ceramics International», «Materials», «Неорганические материалы», «Перспективные материалы»). Российские журналы входят в перечень ВАК и в Белый список Минобрнауки России. По теме диссертации опубликовано 13 тезисов докладов в сборниках трудов всероссийских

и международных конференций. Научно-практические результаты работы защищены 3 ноу-хау (секретами производства), охраняющимися ННГУ в режиме коммерческой тайны.

### **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из Введения, 3 глав, Выводов и двух Приложений. Она изложена на 181 странице и содержит 91 рисунок, 17 таблиц и список литературы из 221 наименования.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Нохрину А.В. за ценные советы и обсуждение результатов, коллективу ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) и лично Скуратову В.А. за работы по облучению керамик, а также сотрудникам НИФТИ ННГУ за помощь в постановке экспериментов. Автор выражает особую благодарность д.х.н., проф. А.И. Орловой как учителю, наставнику и идейному вдохновителю за ее неоценимый вклад в формировании автора как ученого.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Проблема обращения с радиоактивными отходами

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) включает в себя все стадии функционирования ядерного топливно-энергетического комплекса, начиная от производства топлива для ядерных реакторов и заканчивая утилизацией отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Имеющиеся в настоящее время стратегии безопасного и экономически эффективного обращения с ОЯТ различаются в разных странах:

- стратегия открытого ЯТЦ (например, в США, Канаде, Финляндии и Швеции), ориентированная на захоронение ОЯТ и радиоактивных отходов (РАО);
- стратегия закрытого ЯТЦ (например, в России, Японии, Франции), подразумевающая достаточно полную переработку ОЯТ и других отходов предприятий атомной промышленности с целью выделения делящихся элементов (U, Pu) и ряда ценных компонентов из ПД и актинидов, а остальное рассматривается как РАО.

РАО – не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества, а также оборудование, изделия (в том числе отработавшие источники ионизирующего излучения), содержание радионуклидов в которых превышает уровни, установленные в соответствии с критериями, установленными Правительством Российской Федерации [12].

Классификация РАО проводится по их агрегатному состоянию (жидкие, твердые и газообразные), по периоду полураспада содержащихся радионуклидов (долгоживущие и короткоживущие), химическим свойствам (горючие, негорючие), по удельной активности. По удельной активности твердые радиоактивные отходы, содержащие техногенные радионуклиды, за исключением отработавших закрытых радионуклидных источников, подразделяются на 4 категории: очень низкоактивные, низкоактивные (НАО), среднеактивные (САО) и высокоактивные (ВАО), а также жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), которые, в свою очередь, также подразделяются на 3 категории: НАО, САО и ВАО (таблица 1.1) [13].

Таблица 1.1 – Классификация ЖРО [13]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	$\beta$ -излучающие радионуклиды (исключая тритий)	$\alpha$ -излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
НАО	до $10^4$	до $10^3$	до $10^2$	до $10^1$
САО	от $10^4$ до $10^8$	от $10^3$ до $10^7$	от $10^2$ до $10^6$	от $10^1$ до $10^5$
ВАО	более $10^8$	более $10^7$	более $10^6$	более $10^5$

ОЯТ образуется в результате работы ядерных реакторов всех типов, включая исследовательские реакторы, реакторы по производству изотопов, атомные электростанции и двигательные установки. По объему ВАО составляют менее 1 % от общего объема РАО, но на их долю приходится около 95 % всей активности. В эту категорию отходов попадает более 99 % ПД, а активность таких ВАО может достигать  $10^{13}$  Бк/л [14].

Основной целью операции обращения с ВАО является предотвращение их отрицательного воздействия на окружающую среду и человека, в частности, в течение всего периода сохранения отходами потенциальной опасности. Согласно разработанной МАГАТЭ стратегии «мультибарьерной» защиты [15], ВАО должны быть изолированы от биосферы, причем одним из важнейших барьеров должна быть матрица, в которую включены ВАО.

Сложность обращения с ВАО заключается, прежде всего, в их высокой активности, достигающей миллионов кюри на тонну, значительным тепловыделением, а также сложностью химического состава. Компоненты ВАО включают в себя недоизвлеченные компоненты ядерного топлива (U, Pu), ПД ядерного топлива (Cs, Sr, PЗЭ, Tc, I и др.), активированные продукты коррозии материалов конструкций (Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Mo, Zr и др.) и др. В связи с многокомпонентностью ВАО рекомендуется проводить их фракционирование с

целью выделения групп радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодом полураспада [16, 17].

Серьезные проблемы в долгосрочной перспективе создает наличие в ВАО долгоживущих изотопов актинидов (большинство из которых  $\alpha$ -радиоактивны) (рисунок 1.1 [3]). Из рисунка 1.1 видно, что после извлечения плутония из отходов (переработки) наиболее проблемными долгоживущими радионуклидами являются МА. После переработки (извлечения Pu и U) основной вклад в потенциальную радиотоксичность будут давать (в течение 2–3 столетий) короткоживущие  $\beta$ -излучатели, такие как  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  (ПД), а затем долгоживущие  $\alpha$ -излучатели, такие как  $^{241,243}\text{Am}$ ,  $^{244,245}\text{Cm}$  (МА) [12], а также  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Np}$  [18]. Кроме того, актиниды обладают высокой биологической токсичностью [18].

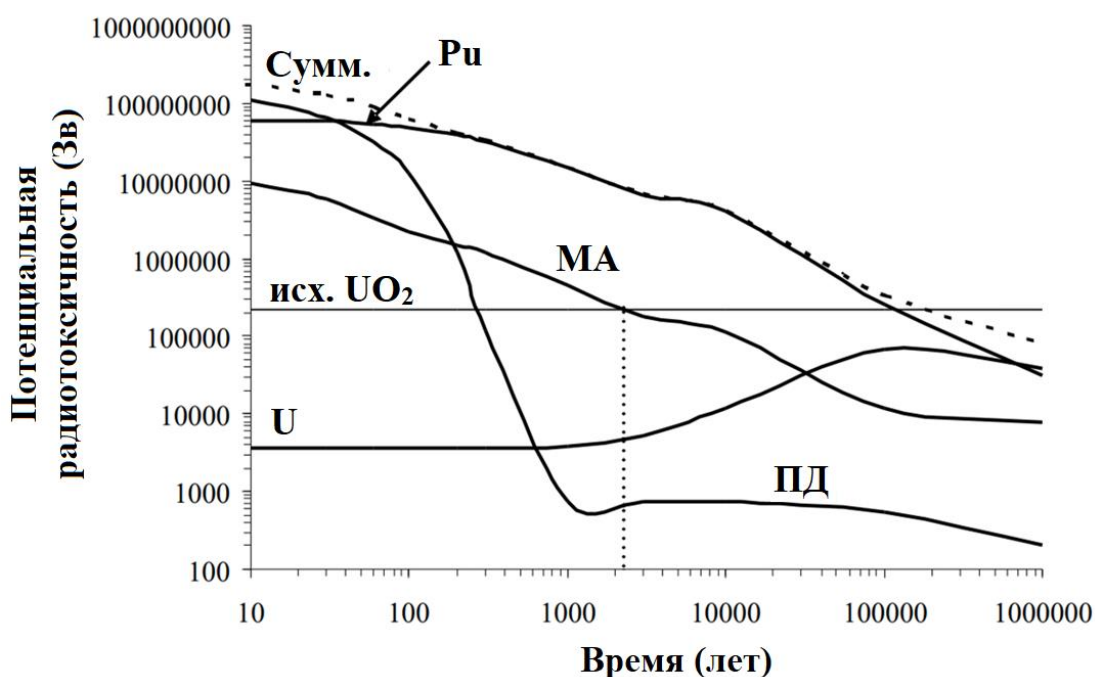


Рисунок 1.1 – Изменение во времени потенциальной радиотоксичности (выраженной в Зв/т исходного металлического урана) обогащенного отработавшего топлива  $\text{UO}_2$  с 3,5 %  $^{235}\text{U}$  (выгорание  $33 \text{ ГВт} \cdot \text{сут} \cdot \text{т}^{-1}$  и 3 года после выгрузки), показывающее вклад плутония, урана, минорных актинидов (МА) и ПД. Для сравнения указан уровень радиотоксичности исходной природной урановой руды ( $\text{UO}_2$ ) с учетом обогащения по  $^{235}\text{U}$  (горизонтальная линия). Вертикальная пунктирная линия указывает время, необходимое для достижения МА уровня радиотоксичности, близкого к уровню исходного топлива, обогащенного  $^{235}\text{U}$  [3]

В настоящее время общепринятой концепцией отверждения ВАО является их остекловывание [1, 2]. Требования, действующие в РФ, для компаундов на основе стекла описаны в НП-019-15 (таблица 1.2) [19]. Одним из главных требований, предъявляемых к матрице с включенными РАО, является ее гидролитическая устойчивость. Кроме того, такие матрицы должны быть термически и радиационно устойчивыми, термодинамически стабильными в долгосрочной перспективе, а также должны иметь достаточную механическую прочность и однородное и равномерное распределение радионуклидов по объему [19–21].

Таблица 1.2 – Основные показатели качества стеклоподобного компаунда [19]

Показатель качества	Допустимые значения
Состав кондиционированных РАО (массовая доля альфа-излучателей)	Не более 0,2 %
Однородность	Равномерность состава компаунда по макрокомпонентам в пределах $\pm 10$ %, отсутствие выделения дисперсных фаз
Водоустойчивость при 25 °С (скорость выщелачивания радионуклидов по $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{239}\text{Pu}$ )	$^{137}\text{Cs}$ : не более $10^{-5}$ г/(см <sup>2</sup> ·сут); $^{90}\text{Sr}$ : не более $10^{-6}$ г/(см <sup>2</sup> ·сут); $^{239}\text{Pu}$ : не более $10^{-7}$ г/(см <sup>2</sup> ·сут)
Термическая стойкость	Сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, при воздействии температур, создаваемых при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения компаунда, в соответствии с показателями, установленными настоящими Требованиями безопасности

Продолжение таблицы 1.2

Показатель качества	Допустимые значения
Радиационная стойкость	Сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водостойчивости, в соответствии с показателями, установленными настоящими Требованиями безопасности, при воздействии ионизирующего излучения, обусловленного радиоактивным содержимым (прогнозируемая поглощенная доза за период 10000 лет), но не менее: дозы $10^8$ Гр (по бета-, гамма-излучению); $10^{18}$ $\alpha$ -распадов/см <sup>3</sup>
Механическая прочность: прочность на сжатие; прочность на изгиб; модуль Юнга	не менее $4,1 \cdot 10^7$ Па; не менее $9 \cdot 10^6$ Па; не менее $5,4 \cdot 10^{10}$ Па
Газовыделение (за исключением выхода газообразных продуктов радиоактивного распада)	Отсутствует

В настоящее время, в связи с развитием технологии фракционирования, разрабатываются новые концепции обращения с ВАО, среди которых включение радионуклидов в матрицы на основе минералоподобных соединений [5, 22, 23], а также получение инертных топливных матриц с включенными в них радионуклидами для трансмутации – перевода в стабильные или короткоживущие изотопы при облучении в реакторах на тепловых и быстрых нейтронах или в ускорителях [6, 24, 25].

## 1.2 Стеклообразные матрицы для иммобилизации ВАО

Стеклом называют все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым [26].

В настоящее время остекловывание является единственным промышленным способом иммобилизации ВАО [1, 2, 27, 28]. Первая попытка использования стекла в качестве матрицы для иммобилизации ядерных отходов была предпринята в Канаде, в 1950-х годах [29], но первое промышленное предприятие по производству боросиликатных ядерных стекол было запущено только в 1978 году во Франции с использованием металлической плавильной печи [30]. С тех пор в мире было разработано несколько промышленных установок остекловывания для иммобилизации ВАО с использованием керамических или металлических плавильных установок [31–34]. В настоящее время для иммобилизации ядерных отходов используются два основных типа стекла: боросиликатное (Франция, США, Германия) и фосфатное (Россия). Точные составы стекол из ядерных отходов подобраны так, чтобы их было легко приготовить и плавить, избегать разделения фаз и неконтролируемой кристаллизации, а также обеспечить приемлемую химическую стойкость, например устойчивость к выщелачиванию [27]. Опасные компоненты ВАО иммобилизуются либо путем прямого химического включения в структуру стекла, либо путем их физического инкапсулирования. В первом случае компоненты отходов растворяются в расплаве стекла; Si, В и Р включаются в сетку стекла при охлаждении, тогда как другие, такие как Cs, К, Na, Li, Са, Рb и Mg, действуют как модификаторы [27]. Для иммобилизации ядерных отходов было разработано несколько составов стекол; однако на практике используются лишь немногие из них (таблица 1.3 [27]).

Недостатком боросиликатных стекол является низкая растворимость в них некоторых компонентов отходов [27]. Так, растворимость сульфатов и хлоридов составляет около 1 %, а избыточное их содержание приводит к выделению



отдельных фаз на поверхности расплава стекла [4, 36]. То же наблюдается при остекловывании молибдат- и хроматсодержащих отходов [37]. К компонентам, трудно смешивающимся с расплавом стекла, относят также благородные металлы (Rh, Pd), тугоплавкие оксиды с высокими температурами ликвидуса, такие как  $\text{PuO}_2$ , оксиды благородных металлов и шпинели [27].

Таблица 1.3 – Состав некоторых стекол для иммобилизации ВАО, масс.% [27]

Отходы, страна	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	Прочие	Включенные отходы
ВАО, Франция	47,2	—	14,9	4,4	4,1	—	10,6	18,8	$\leq 28$
ВАО, США	49,8	—	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1	$\leq 33$
ВАО, Великобритания	47,2	—	16,9	4,8	—	5,3	8,4	17,4	$\leq 25$ (загрузка отходов может быть увеличена до 35–38 % [34])
ВАО, Германия-Бельгия	52,7	—	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7	$< 30$
ВАО, Россия	—	52,0	—	19,0	—	—	21,2	7,8	$\leq 33$ ( $\leq 10$ – для ПД и оксидов МА)
НСАО, Россия	43	—	6,6	3,0	13,7	—	23,9	9,8	$< 35$

К недостаткам алюмофосфатных стекол, нашедших применение в России, относятся их высокая коррозионная активность по отношению к огнеупорам и электродам плавильной печи [27].

Общим недостатком всех стекол является их термодинамическая нестабильность, а также высокая склонность к спонтанной кристаллизации (расстекловыванию), что является причиной снижения их эксплуатационных характеристик (прочности, химической и радиационной стойкости и т.д.), особенно под действием таких агрессивных факторов среды, как высокая температура, давление, ионизирующее излучение [38–41].

Растворимость оксидов актинидов и РЗЭ в боросиликатных стеклах изменяется в широких пределах – от долей до десятков процентов в зависимости от многих факторов: валентного состояния, состава и температуры его приготовления [36]. Максимальная концентрация  $\text{PuO}_2$  в стекле составляет по разным данным от  $\sim 0,2$  до 4–5 масс.%. Примерно такие же концентрации характерны и для оксидов  $\text{Np}$ ,  $\text{Am}$  и  $\text{Cm}$  [4]. Лантаноиды и актиниды в боросиликатных стеклах микроскопически не смешиваются, склонны к наномасштабному фазовому расслоению, хотя макроскопически стекла остаются гомогенными [42]. По некоторым данным, включение РЗЭ в сетку боросиликатного стекла зависит от радиуса катиона, но после кристаллизации расплава происходит выделение РЗЭ-содержащей фазы апатита и силикатов лантаноидов [43].

В отличие от боросиликатных стекол, фосфатные стекла содержат значительно большее количество продуктов коррозии, а также оксидов актинидов, молибдатов и сульфатов. Лантаноиды и актиноиды в фосфатных стеклах склонны образовывать прочные комплексы с ионами фосфатов [42]. В таблице 1.4 приведены данные о растворимости некоторых лантаноидов в расплавленном фосфатном стекле при 1000 °С [42]. Содержание РЗЭ в фосфатном стекле (в пересчете на оксиды) может достигать всего  $\sim 10$  масс.%, однако при медленном охлаждении (отжиге) стекломассы наблюдается выделение РЗЭ-содержащих кристаллических фаз (преимущественно монацита), способствуя девитрификации [40, 44].

Таблица 1.4 – Растворимость некоторых лантаноидов в фосфатном стекле [42]

Элемент	Растворимость (ppm)
La	$(11-14) \cdot 10^3$
Ce	$(12-16) \cdot 10^3$
Nd	$(20-24) \cdot 10^3$
Sm	$(28-32) \cdot 10^3$

Большинство стеклообразных систем и стёкол были разработаны для нефракционированных ВАО, образующихся при переработке ОЯТ различных типов реакторов, как правило, до 1990 г. Развитие технологий фракционирования привело к разработке альтернативных технологий иммобилизации ВАО. Изоляция опасных компонентов ВАО путем их «включения» на атомарном уровне в состав кристаллической решетки неорганических соединений, обладающих высокой структурной стабильностью в условиях длительного воздействия радиационного облучения, грунтовых вод и температуры, является наиболее перспективным подходом для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции ВАО. Этот подход позволяет, в перспективе, существенно снизить потенциальный риск радиоактивного загрязнения окружающей среды и радиоактивного воздействия ВАО на окружающую среду. В рамках этого подхода разрабатываются керамические матрицы на основе соединений со структурами природных минералов [45, 46], а также стеклокерамические матрицы [47], которые являются своеобразной комбинацией «стеклянного» и «керамического» подходов.

### **1.3 Керамические матрицы для иммобилизации РЗЭ**

Концепция минералоподобной матрицы основана на структурных свойствах и принципах изоморфизма [45].

Изоморфизмом (от др.-греч. ἴσος – «равный, одинаковый, подобный» и др.-греч. μορφή – «форма») называется взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры [48]. В зависимости от валентности ионов выделяют изовалентный и гетеровалентный изоморфизм:

- 1) при изовалентном изоморфизме ионы в структуре минерала замещаются ионами такой же валентности;
- 2) при гетеровалентном изоморфизме ионы в структуре минерала замещаются ионами другой валентности с соблюдением баланса (или компенсации) валентностей.

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 радиусов атомов и их электроотрицательности, близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов.

После открытия естественных ядерных реакторов деления в Окло [49, 50] было продемонстрировано, что многие минералы могут включать в свою кристаллическую структуру продукты ядерного деления и актиниды в масштабе геологического времени (более  $10^6$  лет). Тот факт, что около двух миллиардов лет назад произошло это уникальное природное явление, подтверждает возможность безопасной окончательной утилизации за счет включения опасных компонентов отходов в материалы, аналогичные встречающимся в природе минералам («принцип естественной утилизации»).

Иммобилизация радиоактивных элементов отходов в комплексе минеральных фаз впервые была проведена Хэтчем в 1953 г. (Брукхейвенская национальная лаборатория, США) [51]. Возможность получения таких минералоподобных фаз была продемонстрирована Маккарти и Дэвидсоном [52, 53], Роем [54, 55] в 1973–1977 гг.

В 1979 г. Рингвуд (Австралийский национальный университет) разработал керамику Synroc (SYNROC – синтетическая порода) для иммобилизации РАО [56]. Synroc состоит из четырех основных минералоподобных компонентов: цирконолита  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , голландита  $\text{Ba}_{1,2}(\text{Al,Ti})_8\text{O}_{16}$ , перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , оксидов титана  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  [56–58]. Существуют также другие конфигурации составов фаз Synroc – Synroc D, Synroc E [59–61]. В настоящее время технология изготовления керамики Synroc существует в ANSTO (Австралийская организация по ядерной науке и технологиям); пилотный завод по переработке отходов ANSTO/ANU Synroc находится в эксплуатации и может производить керамические блоки из нерадиоактивных материалов [62]. Имеется ряд работ по изготовлению керамики на основе индивидуальных матриц, входящих в состав Synroc и содержащих в

своем составе радиоэлементы U, Pu и Th [63–66]. Исследования новых фазовых конфигураций с различным химическим составом Synroc продолжаются в ряде стран, в том числе в России [67, 68].

Ведутся исследования и разработки других материалов, являющихся аналогами оксидных, силикатных, фосфатных минералов (таблица 1.5): цирконолита, перовскита, муратаита, сфена, флюорита, пирохлора, граната, циркона, бритолита, браннерита, монацита, ксенотима, апатита, коснарита (NZP), лангбейнита, витлокита, а также фосфата-дифосфата тория, не имеющего аналогов в природе.

Таблица 1.5 – Кристаллические матрицы как потенциальные формы иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции ВАО

Структурный тип	Общая формула, возможные катионы
Цирконолит	$ABC_2O_7$ , A = Ca, PЗЭ, An; B = Zr, An, PЗЭ; C = Ti, Nb, Al, Fe
Перовскит	$ABO_3$ , A = Na, Ca, Sr, PЗЭ, An; B = Zr, Ti, Nb, Al
Муратаит	$A_6B_{12}C_4TX_{40-x}$ , A = PЗЭ, Na, Ca, Mn; B = Ti, Nb, Zr, Fe; C = Zn, $Fe^{3+}$ , Ti, Al, Mn; T = Zn, Si; X = O, F
Сфен	$(Ca, PЗЭ, An)(Ti, Fe)SiO_5$
Флюорит	$(Zr, Th, U, Ln)O_{2-x}$
Пирохлор	$(A^{3+})_2(B^{4+})_2O_7$ , A = Ca, PЗЭ, An; B = Ti, Nb, Zr
Гранат	$B^{2+}_3R^{3+}_2(XO_4)_3$ , B = Mg, Fe, Mn, Ca, PЗЭ, An, R = Al, Fe, Cr, X = Si, Al, Fe
Циркон	$(Zr, Hf, U, Pu)SiO_4$
Бритолит	$(Ca, PЗЭ, An)_{10}(SiO_4)_6O_2$
Браннерит	$(U, PЗЭ)Ti_2O_6$
Монацит	$RPO_4$ , R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd
Ксенотим	$RPO_4$ , R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc
Апатит	$Ca_{(4-x)}PЗЭ_{(6+x)}(SiO_4)_{(6-y)}(PO_4)_y(O, F)_2$ ,
Коснарит (NZP)	$MA_2(XO_4)_3$ , 1-, 2-, 3- и 4-зарядные катионы в положениях М и А–позициях, X = P, Si, As, V, W, Mo
Лангбейнит	$M_2A_2(XO_4)_3$ , (M = Na, K, Cs, A = Ga, Fe, Cr, V, Y, Gd, Er, Yb, Ti, Zr, Hf, X = S, P, Si, Mo, W)
Витлокит	$B_9R(PO_4)_7$ , B = Ca; R = La, Ce, Eu
Фосфат-дифосфат тория	$Th_4(PO_4)_4P_2O_7$

Систематизация и анализ этих материалов приводятся в ряде монографий, обзорных статей и других публикаций [69–81], в том числе – в известных исследованиях по фосфатам семейств монацита, лангбейнита, коснарита (NZP) [81–84] и оксидам пироклора [81, 82, 85–88], муратаита [89, 90], граната [10, 91–95], перовскита [87], структурных семейств браннерита [96, 97], титанатам [95, 97–101], цирконатам [95, 99], алюминатам, ферритах [95].

#### **1.4 Структурный тип граната. Физико-химические свойства сложных оксидов со структурой граната**

Структура граната является одной из перспективных матриц для иммобилизации актинидной и редкоземельной фракции ВАО. Группа граната объединяет ряд изоструктурных соединений с пространственной группой Ia-3d. По своим кристаллографическим свойствам гранаты кристаллизуются в кубической сингонии. Впервые структура граната была расшифрована Мензером [102] для гроссуляра – природного минерала с формулой  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . В дальнейшем она неоднократно уточнялась, в том числе и для искусственных соединений [103].

Данная структура характерна для фаз с общей формулой  $\text{A}_3\text{M}_2\text{BO}_{12}$  и представляет трехмерный каркас из чередующихся тетраэдров  $\text{BO}_4$  и октаэдров  $\text{MO}_6$ , соединенных общими вершинами (Рисунок 1.2). В додекаэдрических пустотах размещаются крупные катионы. В-кислородные тетраэдры размещены в направлении винтовых осей четвертого порядка, а М-кислородные октаэдры – в направлении осей третьего порядка.

Этим объясняется ромбододекаэдрический и тетрагонтриоктаэдрический габитус кристаллов, причем изменение соотношения между двухвалентными и трехвалентными катионами, по-видимому, может быть ответственным за преобладание ромбододекаэдрического облика для кальциевого вида гранатов, а тетрагонтриоктаэдрического – для алюминиевого [104]. Анализ координационных чисел –  $\text{KЧ}_{\text{Ca}} = 8$ ,  $\text{KЧ}_{\text{Al}} = 6$ ,  $\text{KЧ}_{\text{Si}} = 4$  – показывает отсутствие в структуре гранатов плотнейшей упаковки из анионов. Однако структура этих кристаллов достаточно компактна, прочна и обладает свойством вязкости вследствие наличия в ней прочно

связанных между собой Al–октаэдров и Ca–восьмивершинников. Кристаллические структуры гранатов интересны еще и тем, что в них каждый сорт атомов занимает пустоты в соответствии с их размерами: самые мелкие атомы Si ( $r_{\text{Si}} = 0,4 \text{ \AA}$ ) располагаются в тетраэдрических пустотах, более крупные атомы Al ( $r_{\text{Al}} = 0,53 \text{ \AA}$ ) – в октаэдрах, и самые крупные атомы Ca ( $r_{\text{Ca}} = 1 \text{ \AA}$ ) – в искаженных томпсоновских кубах [105]. Наличие в структуре трех кристаллографически и кристаллохимически различных позиций А, М и В с КЧ = 8, 6 и 4 соответственно, создает возможность для вхождения различных элементов [106]. В позициях А могут размещаться двухвалентные (Ca, Mn, Mg, Fe, Co, Cd) и трехвалентные (Y, PЗЭ) катионы, октаэдрические позиции М заселяют двухвалентные, трехвалентные (Fe, Al, Ga, Cr, Mn, In, Sc, Co, Cd), четырехвалентные (Zr, Ti, Sn, Ru) и даже пентавалентные (Nb, Ta, Sb) катионы. В центрах тетраэдров  $\text{BO}_4$  наиболее обычны четырехвалентные (Si, Ge, Sn), но могут размещаться трехвалентные (Al, Ga, Fe) и пентавалентные (N, P, V, As) катионы.

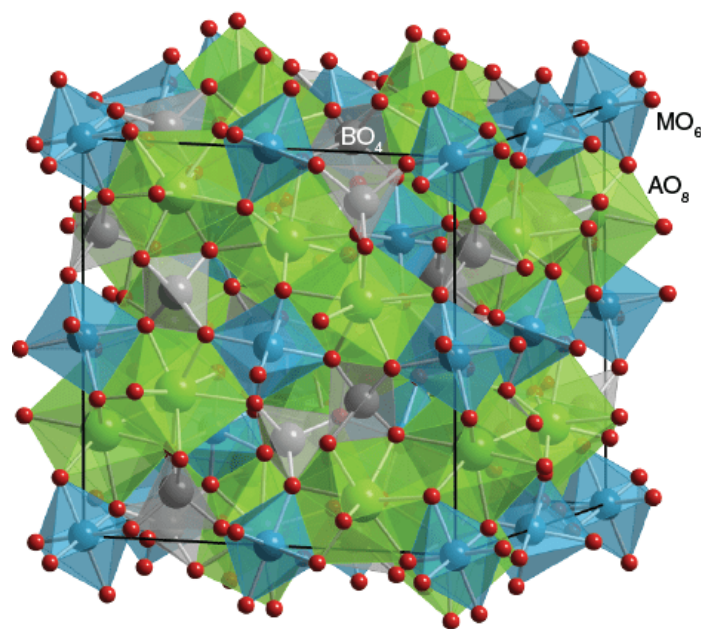


Рисунок 1.2 – Структура гранатов

Спайность у гранатов отсутствует, твердость по шкале Мооса составляет до 7,5 для алюминиевых гранатов и до 5,5 для кальциевых гранатов. Гранаты в основном изотропны, однако кальциевые представители часто оптически

аномальны, в них обнаруживаются оптически одноосные и двуосные секториальные участки. Это может объясняться тем, что в структуру граната входят крупные по размеру атомы кальция, вносящие в нее некоторое искажение. Цвет красный, ярко-красный, оранжевый, лиловый, зеленый, фиолетовый, черный, хамелеоны (при свете солнца – синевато-зеленый, под светом электрической лампы – лилово-зеленый). Блеск стеклянный, излом неровный, до раковистого [104].

В последнее десятилетие благодаря высокой ионной проводимости (менее  $10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup> [107–109]) при комнатной температуре и высокой электрохимической устойчивости (электрохимическое окно от 0 до 10 В по сравнению с Li<sup>+</sup>/Li [110–112]) изучается возможность использования Li-содержащих гранатов в твердотельных батареях [107–116].

Ферримагнитная керамика на основе редкоземельных железных гранатов с общей формулой  $R_3Fe_5O_{12}$ , где R = РЗЭ, обладающая изолирующим или полупроводниковым электрическим характером, изучается для множества применений в электротехническом оборудовании и в микроэлектронных устройствах [117–121]. Благодаря своим магнитным и магнитооптическим свойствам гранаты нашли применение в пассивных микроволновых компонентах, таких как изоляторы, циркуляторы, фазовращатели и миниатюрные антенны, работающие в широком диапазоне частот (1–100 ГГц), в качестве магнитных записывающих носителей [112–124]. Показано, что образцы нанокристаллического гадолиниевого железного граната, полученные микроволновым гидротермальным методом, пригодны для использования в циркуляционных, оптических изоляторах и в системах волоконной связи [124, 125]. Диспрозиевые железные гранаты также используются при изготовлении экранов телевизоров и хранении данных из-за большого эффекта Фарадея [127].

Перспективным люминофором является иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) благодаря своему широкому диапазону прозрачности, а также способности включать легирующие примеси, замещающие ионы Y<sup>3+</sup>, особенно редкоземельные элементы [128]. Гранат YAG:РЗЭ нашел применение в самых разных областях, включая лазеры, светодиоды, люминофоры и сцинтилляторы, в зависимости от



активатора РЗЭ [129–131]. Например, YAG:Tb был изучен из-за его хорошо известного зеленого излучения, которое может быть эффективно сенсibilизировано с помощью нескольких источников излучения, таких как вакуумное ультрафиолетовое излучение [132], ультрафиолетовое излучение [133], катодное излучение [134] и рентген [135]. Кроме того, его люминесцентные свойства нечувствительны к изменению температуры из-за сильного тока возбуждения [136], и он представляет люминесцентное излучение в диапазоне от фиолетового/синего до зеленого в зависимости от концентрации Tb [137–139]. Эти характеристики делают YAG:Tb перспективным материалом для использования в плазменных панелях [140].

Гранаты являются перспективными матрицами для иммобилизации радиоактивных отходов. В их состав входят трех- и четырехвалентные актиниды, РЗЭ, цирконий, продукты коррозии (железо, алюминий, марганец) [76]. Известны лантанидные ферригранаты с формулой  $\text{Ln}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ . Радиусы катионов лантанидов и трехвалентных актинидов Pu, Am, Cm близки, что обеспечивает их вхождение в структуру граната. Для фиксации актинид-лантанидной фракции ВАО разработана матрица на основе граната  $[\text{Ca}_x(\text{Ln}, \text{An})^{3+}_{3-2x}(\text{An}, \text{Ce})^{4+}_x]\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [76]. Кальций в ней служит компенсатором заряда и добавляется с учетом содержания четырехвалентных актинидов и церия в отходах. При типичных содержаниях актинидов и лантанидов в жидких отходах от переработки ОЯТ [141] такая матрица будет иметь состав, в масс. %: 47 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 30 %  $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{An}_2\text{O}_3$  (Nd, Pr, Sm, La, Am); 10 %  $\text{CeO}_2$ ; 8%  $\text{AnO}_2$  (U, Pu, Np) и 5 % CaO, что близко к стехиометрии граната состава  $[\text{Ca}_{0,75}(\text{Ln}, \text{An})^{3+}_{1,5}(\text{Ce}_{0,5}\text{An}_{0,25})^{4+}]\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Очевидно, что элементы ВАО составляют почти половину массы матрицы, а содержание актинидов в этих ферригранатовых фазах составляет около 16 масс. % [76, 142].

Изучена устойчивость гранатовых матриц  $\text{Ca}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_{1,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Ca}_{1,5}\text{GdTh}_{0,5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$  в воде, кислом (0,01 М HCl) и щелочном (0,01 NaOH) водных растворах (тесты МСС-2 и МСС-3, 95–150 °С, V/S = 10 м). Скорость выщелачивания имитаторов ВАО (Ce, Th, Gd) водой и щелочным раствором очень низка и оставляет  $3 \cdot 10^{-5}$  (Gd)– $10^{-6}$  (Ce, Th) г/(м<sup>2</sup>·сут) [11, 143]. В

кислом растворе ее значения возрастают до  $10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>·сут)) для Gd и Th, а самые высокие значения (0,2 г/(м<sup>2</sup>·сут)) характерны для Се [11]. Увеличение растворимости церия в кислых растворах связано с его восстановлением до  $\text{Ce}^{3+}$  [144]. Из-за наличия в хранилище бентонитового буфера подземная вода вблизи упаковки с ВАО будет иметь щелочную реакцию, что обеспечит минимальную скорость выщелачивания элементов из матрицы [76].

Следует отметить, что одним из основных требований, предъявляемых к новым материалам для атомной энергетики, является их высокая радиационная стойкость по отношению, прежде всего, к воздействию таких частиц как нейтроны, ионы гелия, образующиеся за счет альфа-распада актинидов, а также осколки деления. К настоящему времени структура и радиационные свойства инертных топливных матриц (в иностранной литературе – inert matrix fuels, IMF) на основе граната достаточно хорошо изучены после облучения нейтронами, альфа-частицами (включая внутреннее облучение) или ускоренными тяжелыми ионами малых энергий (1–2 МэВ) [145–148]. В то же время, известно только весьма ограниченное число работ посвященных микроструктурному отклику гранатовых керамик на воздействие осколков деления [149]. Так как для воздействия осколков деления характерен высокий уровень удельных ионизационных потерь энергии, оно может быть смоделировано с использованием пучков тяжелых ионов высоких энергий на ускорителях.

В работах [146, 150] изучалась радиационная устойчивость ферритных гранатов при облучении тяжелыми ионами Кг с энергией 1 МэВ. Критическая доза составила 0,2 смещ./ат. при 25 °С, что близко к значениям для других потенциальных матриц актинидов, например, титанатного пирохлора. После аморфизации скорость выщелачивания актинидов из граната несколько увеличивается [91].

В работе [10] исследована радиационная и химическая устойчивость соединения  $\text{Y}_{2,8853}\text{Sm}_{0,1024}\text{Pu}_{0,0092}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , допированного с целью ускоренного накопления радиационных повреждений короткоживущим изотопом  $^{244}\text{Sm}$  (70 % от массы Sm). Скорость выщелачивания Sm составляла  $\sim 10^{-2}$  г/(м<sup>2</sup>·сут), Al и Y –

$\sim 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>·сут). Полная рентгеноаморфизация граната в результате самооблучения наступила через 530 сут при накопленной дозе  $4,0 \cdot 10^{18}$  α-расп/г или 0,3 смещ./ат. После разрушения гранатовой структуры скорость выщелачивания кюрия из матрицы через 14 сут после начала эксперимента увеличилась в 10 раз, а Y – в 60 раз по сравнению со свежеприготовленной керамикой.

В работе [147] исследовалась радиационная устойчивость граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) облучением нейтронами ( $E > 0,1$  МэВ) до флюенса  $1,7 \cdot 10^{26}$  м<sup>-2</sup> при температуре около 815 К. Изменение объема YAG составило менее 1 %. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) не показали различий между образцами до и после облучения. В работе [145] исследовалась восприимчивость структуры граната к радиационному повреждению путем сравнения результатов собственного радиационного повреждения от α-распада  $^{244}\text{Cm}$  и облучения ионами  $\text{Kr}^{2+}$  с энергией 1 МэВ. Исследовались гранаты различного состава:  $(Y_{2,43}\text{Nd}_{0,57})(\text{Al}_{4,43}\text{Si}_{0,44})\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Ca}_{1,64}\text{Ce}_{0,41}\text{Nd}_{0,42}\text{La}_{0,18}\text{Pr}_{0,18}\text{Sm}_{0,14}\text{Gd}_{0,04})\text{Zr}_{1,27}\text{Fe}_{3,71}\text{O}_{12}$  и  $(\text{Ca}_{1,09}\text{Gd}_{1,23}\text{Ce}_{0,43})\text{Sn}_{1,16}\text{Fe}_{3,84}\text{O}_{12}$ , а также гранат, легированный 3 масс.%  $^{244}\text{Cm}$ ,  $Y_{2,89}\text{Cm}_{0,1}\text{Pu}_{0,01}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Установлено, что гранат, легированный  $^{244}\text{Cm}$ , становился аморфным при дозе облучения, соответствующей 0,4 смещ./ат., по сравнению с дозами в диапазоне 0,29–0,55 смещ./ат. при облучении ионным пучком. В работе [148] гранат  $Y_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0,1, 1,8$ ) облучали α-частицами с энергией 2 МэВ при флюенсах от  $1 \cdot 10^{14}$  до  $1 \cdot 10^{17}$  ионов/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Наблюдалось образование аморфного слоя толщиной 84 нм, хотя форма зерна и распределение элементов после облучения оставались однородными. Содержание неодима не влияло на радиационную стойкость структуры граната. В работе [149] гранат  $Y_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) облучался ионами Cu (50 МэВ), S (50 МэВ), Kr (235 МэВ). В случае облучения Kr показано, что YIG постепенно аморфизировался за счет увеличения перекрытия треков, в то время как в случае облучения S и Cu показано, что произошла некоторая рекристаллизация аморфных треков, что привело к образованию зерен размером около 10 нм. Сделан вывод, что эти процессы инициируются потерями электронной энергии. В целом, авторы отмечают, что

радиационная устойчивость структуры граната не сильно чувствительна к изменениям состава.

Кроме того, благодаря высокой изоморфной емкости и радиационной стабильности ИАГ изучается в качестве инертной топливной матрицы для трансмутации МА (Am, Cm, Np) [8, 147].

### 1.5 Матрицы для трансмутации актинидов

Альтернативным способом снижения экологической опасности ВАО является выделение МА (и долгоживущих ПД) для их трансмутации в стабильные или короткоживущие изотопы при облучении в реакторах на тепловых или быстрых нейтронах [151–167]. Начиная с 90-х гг. 20 века для этой цели изучаются IMF (инертные топливные матрицы) – безурановое топливо с инертной матрицей, включающее в своем составе МА [161–172].

IMF представляет собой тип ядерного реакторного топлива, состоящего из нейтронно-прозрачной матрицы и делящейся фазы, которая либо растворена в матрице, либо содержится в виде макроскопических включений. Матрица играет решающую роль в разбавлении делящейся фазы до объемных концентраций, требуемых по соображениям управления реактором, ту же роль, которую  $^{238}\text{U}$  играет в обычном низкообогащенном уране или МОКС-топливе. Ключевое отличие состоит в том, что замена воспроизводящегося  $^{238}\text{U}$  на нейтронно-прозрачную матрицу исключает образование плутония в результате захвата нейтронов [172]. Примеры IMF приведены в таблице 1.6.

Требованиями, предъявляемым к IMF, являются [172, 173]:

- высокая температура плавления и/или разложения;
- высокая теплопроводность;
- отсутствие фазовых превращений в реальных условиях эксплуатации;
- высокое изотропное тепловое расширение и/или низкий коэффициент теплового расширения кристаллической решетки;
- совместимость с теплоносителями и конструкционными материалами;

– устойчивость к радиационному воздействию и низкая скорость структурных изменений, вызванных накоплением ПД и т.д.

Таблица 1.6 – Примеры кандидатов инертных матриц [172]

Компонент	Формула
Элементы	C, Mg, Al, Si, Cr, V, Zr, Nb, Mo, W
Интерметаллиды	AlSi, AlZr, ZrSi, ...
Сплавы	Нержавеющая сталь, циркониевые сплавы
Карбиды	$^{11}\text{B}_4\text{C}$ , SiC, TiC, ZrC
Нитриды	AlN, TiN, ZrN, CeN
Оксиды	MgO, CaO, $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{CeO}_2$
Тройные оксиды	$\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_{(2+x)}\text{O}_{(4-x)}$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{ZrSiO}_4$
Оксидные твердые растворы	$\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ , $\text{Y}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$

Перспективными IMF, соответствующими большинству предъявляемых требований, являются керамики на основе минералоподобных соединений, использование которых позволит в дальнейшем обеспечить прямое геологическое захоронение без значительной переработки. К таким соединениям относятся соединения со структурами граната [8, 147, 174], флюорита [175–177], коснарита [178], шпинели [179, 180], пирохлора [180–182] и др. Исследования керамик для инертных топливных матриц и решения задач по трансмутации минор-актинидов проводятся в разными предприятиями атомной отрасли совместно с ведущими университетами. Это, в первую очередь, Парижский университет (Франция), Миланский технический университет (Италия), Университет Тохoku и Университет Кюсю (Япония), Делфтский технический университет (Нидерланды), Федеральная политехническая школа Лозанны и Женевский университет (Швейцария), Мичиганский университет и Массачусетский технологический институт (США), Университет Куинс в Кингстоне (Канада) и др. [172]. В национальные программы разных стран, в том числе при международном

сотрудничестве, включены исследования следующих материалов в качестве кандидатов для инертных топливных матриц:

- Канада:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SiC}$ ,  $\text{CeO}_2$  (изоструктурный оксиду урана  $\text{UO}_2$ ),  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{CePO}_4$  (аналоги устойчивых в земной коре минералов циркона и монацита);

- Франция:  $\text{PuO}_2\text{-MgO}$ ,  $(\text{Pu,Zr})\text{N}$ , в т.ч. в сотрудничестве с ГК «Росатом» (Россия), соединения со структурой циркониевого пирохлора, содержащие Am и Cm:  $(\text{Am,Zr})\text{O}_x$ ,  $\text{Am}_2\text{ZrO}_7$ ,  $\text{MgO-PuO}_2$ ,  $\text{MgAl}_x\text{O}_4\text{-AmO}_x$ ,  $(\text{Y,Zr})\text{O}_{2-x}\text{-MgO}$ ;

- Япония: керамики  $\text{YSZr}$  ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) с добавками шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изучаются также материалы на основе перовскита (с плутонием), цирконатные пирохлоры;

- Россия: работы с инертными топливными матрицами проводятся в ФЭИ (Обнинск), ВНИИНМ (Москва), НИИАР (Димитровград). Изучаются  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe-MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ThO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $(\text{Y,Zr})\text{O}_{2-x}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Pu,Zr})\text{O}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  и  $(\text{Pu,Th})\text{O}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ . В Радиевом институте изучают в качестве матриц для трансмутации актинидов керамики на основе  $\text{ZrO}_2$ , граната, перовскита, пирохлора, циркона, монацита;

- США: изучаемые материалы для инертных топливных матриц –  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ , также нитриды ( $\text{ZrN}$ ) и металлические системы, карбиды ( $\text{SiC}$ );

- США – Германия: керамики на основе  $\text{SiC}$  и  $\text{ZrO}_2$  с добавлением оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (до 10 %);

- Австралия: системы на основе ортофосфатов со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP) [172, 178].

Однако при всех достоинствах, керамики, в том числе керамики с включенными в них отходами, обладают следующими недостатками: 1) низкая теплопроводность, 2) малая трещиностойкость. Первый недостаток может приводить к дополнительному нагреванию за счет радиогенного тепла и, как следствие, к понижению химической устойчивости. Второй недостаток делает материал механически недостаточно прочным, появление трещин и микротрещин будет влиять на химическую стойкость (увеличение поверхности приводит к

увеличению реакционной поверхности и, следовательно, увеличению реакционной способности). Перспективным подходом к улучшению этих характеристик является создание композитных материалов типов «CerMet» (керамика-металл) и «CerCer» (керамика-керамика), в которых один из составляющих обладает высокой теплопроводностью и/или высокой трещиностойкостью. Роль такого компонента могут выполнять металлы (например, Fe, Ni, Mo, W) [178, 183–187], оксиды металлов (например, магния, кальция) [177, 181, 188, 189], нитриды и карбиды металлов (например, кремния, титана и циркония) [190–192] и др.

## 1.6 Заключение к главе 1

В результате анализа литературных данных установлено следующее:

- при переработке ОЯТ образуются ВАО, наиболее опасным компонентом которых в долгосрочной перспективе (сотни и тысячи лет) являются изотопы актинидов;
- в настоящее время для отверждения ВАО используется технология остекловывания, которая, однако, имеет ряд существенных недостатков – низкая емкость стекла по отношению к РЗЭ, недостаточная стойкость к выщелачиванию и склонность к расстекловыванию под действием агрессивных внешних факторов;
- минералы, содержащие РЗЭ и, в частности, актиниды, устойчивы в течение долгого времени в геологическом масштабе, поэтому их синтетические аналоги являются перспективными матрицами для иммобилизации компонентов ВАО. Они обладают большей, по сравнению со стеклом, вместимостью по отношению к РЗЭ, высокой гидролитической и радиационной устойчивостью;
- перспективным подходом к обращению с МА, наравне с их инкорпорированием в минералоподобные матрицы, является трансмутация в реакторах на тепловых и быстрых нейтронах. В качестве IMF для трансмутации МА в числе прочих исследуются минералоподобные соединения;
- соединения со структурой граната (в частности, ИАГ) исследуются и как матрицы для иммобилизации РЗЭ, и как IMF для трансмутации МА. Такие соединения характеризуются высокой гидролитической и радиационной

устойчивостью. При этом сведений о химической устойчивости матриц на основе ИАГа в различных средах и при повышенных температурах ограничены. К настоящему времени структура и радиационные свойства IMF на основе граната достаточно хорошо изучены после облучения нейтронами, альфа-частицами (включая внутреннее облучение) или ускоренными тяжелыми ионами малых энергий (1–2 МэВ). В то же время, известно только весьма ограниченное число работ посвященных микроструктурному отклику ядерных гранатовых керамик на воздействие осколков деления. Так как для воздействия осколков деления характерен высокий уровень удельных ионизационных потерь энергии, оно может быть смоделировано с использованием пучков тяжелых ионов высоких энергий на ускорителях. Ввиду низкой теплопроводности и малой трещиностойкости керамик на основе ИАГа, актуальными также остаются задачи по разработке и получению композитов на его основе с повышенными теплофизическими и прочностными характеристиками.



## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве первой группы объектов исследования выступали соединения в форме порошков оксидов со структурой граната вида  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0; 0,05; 0,25; 0,45; 0,5$ ), а также керамик на их основе (для  $x = 0$  и  $0,5$ ), которые могут быть использованы в качестве матриц для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции ВАО. В качестве второй группы объектов исследования выступали порошковые композиции на основе оксида  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ), содержащие 5–40 об.% Ni, Mo, W, MgO, SiC и керамики на их основе, которые могут быть использованы в качестве инертных топливных матриц для трансмутации МА.

Полный перечень исследуемых материалов представлен ниже:

#### 1. Оксиды со структурой граната:

- $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (далее YAG:Nd);
- $Y_{2,5}Nd_{0,45}Sm_{0,05}Al_5O_{12}$ ;
- $Y_{2,5}Nd_{0,25}Sm_{0,25}Al_5O_{12}$ ;
- $Y_{2,5}Nd_{0,05}Sm_{0,45}Al_5O_{12}$ ;
- $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ ;

#### 2. Композиты на основе оксида YAG:Nd с добавлением Ni:

- YAG:Nd + 10 об.% Ni;
- YAG:Nd + 20 об.% Ni;

#### 3. Композиты на основе оксида YAG:Nd с добавлением Mo:

- YAG:Nd + 10 об. % Mo;
- YAG:Nd + 20 об. % Mo;
- YAG:Nd + 40 об. % Mo;

#### 4. Композиты на основе оксида YAG:Nd с добавлением W:

- YAG:Nd + 10 об. % W;
- YAG:Nd + 20 об. % W;
- YAG:Nd + 40 об. % W;

5. Композиты на основе оксида YAG:Nd с добавлением MgO:

– YAG:Nd + 5 об. % MgO;

– YAG:Nd + 10 об. % MgO;

– YAG:Nd + 20 об. % MgO;

6. Композиты на основе оксида YAG:Nd с добавлением  $\alpha$ -SiC:

– YAG:Nd + 10 об. % SiC;

– YAG:Nd + 20 об. % SiC;

– YAG:Nd + 30 об. % SiC;

– YAG:Nd + 40 об. % SiC.

Выбор объектов исследования обусловлен радиохимической направленностью исследований, а именно проблемой обращения с редкоземельно-актинидной фракцией ВАО, в частности с МА (Am, Cm). Выбор структуры граната обусловлен ее высокой изоморфной емкостью по отношению к РЗЭ, высокой термической и фазовой стабильностью с отсутствием фазовых переходов, высокой гидролитической и радиационной устойчивостью.

Введение в состав композиционных порошков металлов (Ni, Mo, W), оксида магния и  $\alpha$ -карбида кремния обусловлено их высокой теплопроводностью  $\lambda$  ( $\lambda_{\text{YAG}} = 3,28 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [193]), высокой температурой плавления  $T_m$ , низким сечением захвата нейтронов  $\sigma_z$  (Таблица 2.1) и высокими механическими свойствами.

Таблица 2.1 – Свойства фаз, использующихся при создании композитов CerMet и CerCer

	$\lambda$ (300K), $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$T_m$ , K	$\sigma_z$ , барн
Ni	90,9	1726	4,6
Mo	138	2896	2,6
W	162,8	3695	19
MgO	59	3098	Mg: 0,063; O: 0,0002
$\alpha$ -SiC	490	3003	Si: 0,13; C: 0,003

## 2.2 Синтез порошков сложных оксидов со структурой граната вида $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ( $x = 0; 0,05; 0,25; 0,45; 0,5$ ) и композиционных порошков с металлами (Ni, W, Mo), MgO и SiC

Для синтеза порошков сложных оксидов со структурой граната использовали метод совместного осаждения гидроксидов из нитратных растворов 5 %-ным раствором аммиака [194]. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы солей металлов. Исходные растворы солей смешивали в количествах, взятых в стехиометрическом соотношении для предполагаемого состава получаемого продукта, а затем к полученной смеси при постоянном интенсивном перемешивании постепенно прибавляли 5 % раствор аммиака до  $pH = 8-9$ . При этом образовался гель, состоявший из осадков гидроксидов исходных металлов.

Полученный гель нагревали в сушильном шкафу SNOL 58/350 при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  с целью дегидратации, затем постепенно повышали температуру до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для разложения промежуточных продуктов. Далее сухой остаток постадийно нагревали при температурах  $500, 800, 900, 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  с диспергированием образцов после каждой ступени термообработки, что обеспечивало снижение примесных фаз в процессе синтеза и способствовало формированию монофазного конечного продукта. Нагревание образцов проводили на воздухе, муфельных печах ЭКПС-10 с возможностью нагрева до  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Средняя точность поддержания температуры в печах составляла  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Двухкомпонентные системы на основе соединений со структурой граната получали химико-металлургическим методом, который заключается в осаждении солей металлов (магния, никеля, молибдена и вольфрама) на поверхности частиц порошка и последующем отжиге. Для этого готовые порошки соединений со структурой граната помещали в раствор, содержащий соли металлов:  $NiCl_2$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ,  $(NH_4)_4W_5O_{17}$  или  $Mg(NO_3)_2$ , взятых в количествах, соответствующих 10, 20 или 40 об.% металлов (Ni, Mo, W) и 5, 10, или 20 об.% оксида магния MgO по отношению к исходному порошку. Полученную суспензию высушивали при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  при постоянном перемешивании. Сухой остаток отжигали в течение 2 ч в

восстановительной атмосфере ( $H_2$ ) при 700 °С (для Ni и W), при 1000 °С (для Mo) и при 500 °С на воздухе (для MgO).

Для получения систем на основе соединений со структурой граната и карбида кремния / молибдена, готовые порошки YAG:Nd и  $\alpha$ -SiC / Mo смешивали в лабораторной планетарной шаровой моно-мельнице «Pulverisette 6» в течение 2 ч. Размол с целью минимизации натира сторонних примесей осуществляли шарами из карбида вольфрама WC (диаметр шаров 5 мм) в изопропиловом спирте. Соотношение (по массе) порошок:шары:спирт составляло 2:4:1. Скорость вращения составляла 300 об./мин. Сушка порошков после размола проводилась в течение 8 ч при температуре 70 °С.

*Используемые реактивы.* В качестве исходных компонентов синтеза сложных ортофосфатов использовали химические реактивы, представленные в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Исходные реагенты для синтеза порошков

Реактив		Квалификация
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ГОСТ 3757-75	Ч
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ТУ 6-09-4676-83	ХЧ
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CAS 16454-60-7	ХЧ
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CAS 13759-83-6	ХЧ
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ГОСТ 11088-75	Ч
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	ГОСТ 4038-79	Ч
$NH_3 \cdot H_2O$	ГОСТ 3760-79	ЧДА
$(NH_4)_4W_5O_{17} \cdot 2,5H_2O$	ТУ 6-09-17-233-88	ЧДА
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	ГОСТ 3765-78	ХЧ
SiC	CAS 409-21-2	ХЧ

### 2.3 Изготовление керамик и композитов

Керамики получали методом электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС) на установке «Dr.Sinter model SPS-625» (SPS SYNTEX Inc., в настоящее время – NJS Co., Япония). Метод ЭИПС представляет

собой метод высокоскоростного (до 2500 °С/мин) горячего прессования, который позволяет изготавливать высокоплотные керамические образцы за минимальное время процесса [195]. Сокращение времени нагрева и снижение температуры спекания имеет большое значение в радиохимической промышленности, при обращении с компонентами ОЯТ. В настоящее время эта технология активно используется для изготовления керамических и композиционных материалов для атомной энергетики [196–198].

Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 10 или 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА). Для повышения плотности прилегания образцов к внутренней поверхности графитовой пресс-формы, образцы оборачивались двойным слоем графитовой фольги. Начальная подпрессовка спекаемого порошка выполнялась на гидравлическом прессе. Температура измерялась с помощью пирометра «Chino IR-АН», сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (2–6 Па). Скорость нагрева составляла 50 °С/мин, величина приложенного одноосного давления варьировалась от 70 до 80 МПа. Точность определения температуры составляла ~10 °С, точность поддержания давления – 1 МПа. Схематическое изображение установки электроимпульсного спекания представлено на Рисунке 2.1. Детально процесс подготовки образцов к спеканию на установке Dr.Sinter model-625 описан в [199]. Конкретные режимы спекания керамик и композитов подробно описаны в главе 3.

Для измерения эффективной усадки при спекании ( $L_{eff}$ ) использовался dilatометр Futaba Pulscale SMM151A, входящий в состав установки «Dr. Sinter model SPS-625». Для учета вклада теплового расширения ( $\Delta L$ ) системы «установка – образец» в величину эффективной усадки  $L_{eff}$  проводились дополнительные эксперименты по изучению теплового расширения с пустой графитовой пресс-формой, нагреваемой в аналогичных температурно-скоростных режимах. Истинная усадка ( $L$ ) рассчитывалась путем вычитания вклада теплового расширения системы «машина-образец» ( $\Delta L$ ) из величины эффективной усадки  $L_{eff}$

[200, 201]. На основании зависимостей  $L(T)$  рассчитывалась зависимость скорости усадки от температуры нагрева  $S(T)$ . На основании анализа зависимостей  $S(T)$  определялась температура начала стадии активного спекания ( $T_0$ ), температура  $T_1$ , соответствующая максимальному значению скорости усадки  $S_{\max} = S(T = T_1)$  и температура  $T_2$ , соответствующая окончанию стадии активной усадки.

После ЭИПС на поверхности керамических образцов присутствуют остатки графита, которые устранялись путем отжига в муфельной печи ЭКПС-10 при температуре 700 °С, 2 ч. Нагрев и охлаждение образцов производилось вместе с печью.

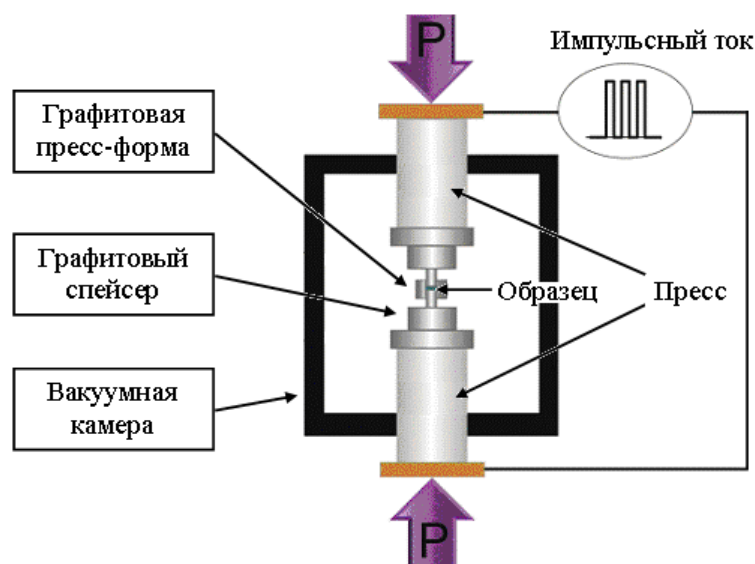


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение и фотография установки для электроимпульсного спекания [202]

## 2.4 Методы исследования и оборудование

Совокупность физико-химических методов анализа, используемых в диссертации, позволила определить: фазовый состав и структурное подобие синтезированных соединений, степень их фазовой чистоты, провести идентификацию кристаллических фаз промежуточных и конечных продуктов реакций, исследовать морфологию порошков, определить параметры зеренной микроструктуры керамик (степень однородности, средний размер зерен, наличие и размер пор, распределение частиц второй фазы в объеме керамических образцов), определить их физико-механические характеристики (твердость и

трещиностойкость при индентировании), теплофизические свойства (температуропроводность и коэффициент теплопроводности), гидролитическую и радиационную устойчивость.

#### *2.4.1 Рентгенофазовый анализ*

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков и необлученных керамик выполняли на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK $\alpha$ -фильтрованное излучение). Запись рентгенограмм проводили в угловом интервале от 20 до 60 2 $\theta$  град. с шагом 0,02° и выдержкой 0,6 с в каждой «точке».

Рентгенодифракционные эксперименты по фазовому анализу образцов керамик после облучения выполнялись на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover в симметричной геометрии Брэгга-Брентано. Использовалась рентгеновская трубка, CuK $\alpha$  излучение. Радиус гониометра – 30 см. В начале каждого эксперимента выполнялась процедура юстировки образца по высоте методом располвинивания пучка со щелями 0,1 мм на первичном пучке и перед детектором. При съемке дифрактограммы размер первичного пучка в экваториальной плоскости был ограничен щелью шириной 0,6 мм, в аксиальной плоскости – 12 мм. Съемка дифрактограмм осуществлялась  $\theta/2\theta$ -сканированием в угловом диапазоне от 10° до 90° по углу 2 $\theta$ . Шаг по углу составлял 0,05°. Использовался линейный позиционно-чувствительный детектор LynxEYE со 192 независимыми каналами съемки и угловой апертурой 2° по углу 2 $\theta$ . Время накопления в точке составляло 2 с, что, благодаря использованию позиционно-чувствительного детектора, эквивалентно эффективному времени накопления около 40 с в точке. В качестве референтного образца необлучённой керамики использовалась обратная сторона одного из образцов.

Степень кристалличности образцов после облучения рассчитывали в программном комплексе DIFFRACplus.EVA по формуле (1):

$$\text{Кристалличность} = \frac{\text{Reduced Area}}{\text{Global Area}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где Reduced Area – интегральная интенсивность пиков кристаллических фаз на дифрактограмме после вычета аморфного гало и фона;

Global area – интегральная интенсивность всех пиков дифрактограммы после вычета фона.

#### *2.4.2 Дифференциально-термический анализ*

Измерение температуры образования оксидов со структурой граната проводили на термоанализаторе LABSYS DSC 1600 (Setaram). Исследования проводили в температурном интервале от 500 °С до 1000 °С со скоростью 50 °С/мин в атмосфере аргона. ДТА анализ позволял одновременно проводить калориметрические (ДСК) исследования образцов.

Измерение удельной теплоемкости ( $C_p$ , Дж·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) проводили в атмосфере азота, в углеродных тиглях на приборе синхронного термического анализа Netzsch 449 F1. Измерения проводились на предварительно спрессованных порошках. В качестве стандарта выступал сапфир. Теплоемкость рассчитывалась методом отношений. Каждая кривая  $C_p(T)$  снималась не менее 3-х раз, что позволило проверить повторяемость результатов, а также избежать влияния влаги, адсорбировавшейся на поверхности порошков в процессе их хранения. Относительная погрешность измерений не превышала 1 %.

#### *2.4.3 Электронная микроскопия*

Исследования проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6490 (JEOL), оснащенного рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350, растровом электронном микроскопе Tescan Vega 2 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100F. Проводились электронно-микроскопические исследования порошков, шлифов и изломов образцов. В процессе эксперимента определяли средний размер зерна, фиксировали размер и объемную долю пор, для керамических композитов – размер и характер пространственного распределения частиц второй фазы (Ni, Mo, SiC и др.).



#### 2.4.4 Методика определения плотности

Плотность спеченных образцов ( $\rho$ ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA 225D. Измеряли массу образца на воздухе и в воде. Значение плотности определяли по формуле (2):

$$\rho = \frac{m_{\text{на воздухе}} \rho_{\text{воды}}}{m_{\text{на воздухе}} - m_{\text{в воде}}} \quad (2)$$

где  $m_{\text{на воздухе}}$  – масса образца на воздухе,  $m_{\text{в воде}}$  – масса образца в воде и  $\rho_{\text{воды}}$  – плотность воды (выбирали согласно табличным данным зависимости плотности воды от температуры на момент проведения измерений). При расчете относительной плотности композитов ( $\rho/\rho_{\text{теор.}}$ ) теоретическая плотность ( $\rho_{\text{теор.}}$ ) граната YAG:Nd, рассчитываемая на основании анализа результатов рентгеновских исследований, принималась равной 4,76 г/см<sup>3</sup>, никеля – 8,9 г/см<sup>3</sup>, молибдена – 10,22 г/см<sup>3</sup>, вольфрама – 19,25 г/см<sup>3</sup>, карбида кремния – 3,21 г/см<sup>3</sup>, оксида магния – 3,58 г/см<sup>3</sup>. Точность измерения  $\rho$  составляла  $\pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>.

#### 2.4.5 Методика определения однородности физико-механических свойств

Методика определения однородности физико-механических свойств спекаемых образцов основана на изучении распределения свойств по сечению и высоте образца.

Аттестация твердости и трещиностойкости образцов проводилась при помощи микротвердомеров HVS-1000 и Duramin-5, по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки Виккерса (индентора) на полированной поверхности образца с уровнем шероховатости менее 1 мкм. Размеры диагоналей индентора равны 500 мкм, угол при вершине пирамиды равен 136°.

С помощью программного обеспечения микротвердомера задаются основные параметры микроиндентирования: выбор объектива ( $\times 400$ ), нагрузка на индентор (0,2 кг), время нагружения (30 с).

Минимальная трещиностойкость (вязкость разрушения) ( $K_{IC}$ ) определялась путем измерения максимальной длины радиальной трещины от отпечатка индентора Виккерса. Значения  $K_{IC}$  рассчитывались по методу Палмквиста:

$$K_{IC} = 0,016 \frac{P}{c^{3/2}} \left( \frac{E}{H_V} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $P$  – нагрузка на индентор в граммах,  $c$  – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины наибольшей длины,  $H_V$  – твердость по Виккерсу,  $E$  – модуль упругости материала

Средняя точность измерения твердости составляла 1 ГПа, а средняя точность измерения трещиностойкости 0,1 МПа·м<sup>1/2</sup>.

#### 2.4.6 Изучение теплофизических свойств

Температуропроводность спеченных образцов определяли методом лазерной вспышки на анализаторе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия) в интервале температур 20–1100 °С. Измерения проводились в НИТУ «МИСИС».

При проведении измерений методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом (0,3 мс). В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца, которое регистрируется с помощью InSb детектора.

Теплопроводность рассчитывали из экспериментальных данных температуропроводности, плотности и теплоемкости, в соответствии с уравнением:

$$\lambda = D \cdot \rho \cdot C_p, \quad (4)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности (Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>),  $D$  – температуропроводность (м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $\rho$  – плотность (кг·м<sup>-3</sup>),  $C_p$  – теплоемкость (Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).

Погрешность измерения  $D$  не превышала 0,02 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. Погрешность измерения  $C_p$  не превышала 5 %.

#### 2.4.7 Методика гидrolитических испытаний

В процессе испытания определяли скорость выхода  $R$  компонента  $i$  с единицы площади (принятая размерность для скорости выщелачивания – г/см<sup>2</sup>·сут).

Сначала рассчитывают убыль массы компонента  $i$ , так называемую нормализованную потерю массы:

$$(NL)_i = \frac{a_{ki} \cdot m_{\text{обр.}}}{a_{0i} \cdot S}, \quad (5)$$

где  $(NL)_i$  – нормализованная потеря массы элемента  $i$ , г/см<sup>2</sup>,  $a_{ki}$  – масса компонента  $i$ , перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г;  $a_{0i}$  – масса компонента  $i$ , в образце массой  $m_{\text{обр.}}$ ,  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

Расчет скорости выщелачивания компонента (нормализованной скорости выщелачивания)  $R_{i,\text{норм.}}$  производится по формуле:

$$R_{i,\text{норм.}} = \frac{NL_i}{t_n}, \quad (6)$$

где  $t_n$  – промежуток времени, сут.

Гидролитические испытания проводились в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ Р 52126-2003 [203], а также в соответствии с международным тестом МСС [204].

Испытания проводились в статическом режиме. Образцы помещали в полипропиленовые или тефлоновые контейнеры и заливались 15 мл дистиллированной воды, минеральной воды (химический состав, мг/л:  $\text{SO}_4^{2-}$  – <25,  $\text{HCO}_3^-$  – 300-400,  $\text{Cl}^-$  – <10,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – 100-160,  $\text{Ca}^{2+}$  – <25,  $\text{Mg}^{2+}$  – <10), 0,01M раствором HCl или NaOH. Испытания проводили при 25, 90, 100, 150, 200, 300 °C в течение 42 сут. Отбор проб проводили на 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 и 42 сут. Испытания при 100, 150, 200 и 300 °C проводили в автоклавах.

Концентрации искомых ионов в пробах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2, (Thermo Scientific, Germany) по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A производства “High-Purify Standards” (США) и с помощью время пролетного масс-спектрометра iDplus Performance. Погрешность определения концентрации не превышала 10 %. По полученным данным определялись минимальные скорости выщелачивания.

Для определения механизма выщелачивания катионов из керамики использовали модель де Гроота - ван дер Слоота [205], которую можно представить в виде уравнения:

$$\lg B_i = A \lg t + \text{const}, \quad (7)$$

где  $B_i$  – общий выход элемента (Nd, Y) из образца за время контакта с водой, мг/м<sup>2</sup>;  $t$  – время контакта, сут.

Величина  $B_i$  рассчитывалась по формуле:

$$B_i = C_i(L/S)\sqrt{t_n} / (\sqrt{t_n} - \sqrt{t_{n-1}}), \quad (8)$$

где  $C_i$  – концентрация элемента в растворе к концу  $n$ -го периода, мг/л;  $L/S$  – отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м<sup>2</sup>;  $t_n$  – суммарное время контакта на период  $n$ , сут, и  $t_{n-1}$  – время контакта до начала периода  $n$ , сут.

Значениям коэффициента  $A$  в уравнении (7) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов:  $A < 0,35$  – вымывание с поверхности компаунда;  $A = 0,35-0,65$  – диффузия из внутренних слоев;  $A > 0,65$  – растворение поверхностного слоя компаунда [206, 207].

#### 2.4.8 Методика радиационных испытаний

Эксперименты по облучению ускоренными Ar ( $E = 46$  МэВ) и Хе ( $E = 148$  МэВ) проводились на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований. Образцы крепились к медному держателю с помощью двухстороннего тепло- и электропроводящего скотча. Температура образцов в процессе облучения не превышала 50 °С. Однородное распределение ионного пучка по поверхности облучаемых мишеней достигалось за счет сканирования пучка в вертикальном и горизонтальном направлениях. Для контроля однородности распределения пучка ионов по сечению ионопровода на циклотроне ИЦ-100 используется 2-х координатный проволоочный монитор. Монитор крепится к штоку пневмопривода, что дает возможность дистанционно вводить и выводить его из зоны облучения. Металлический экран за проволоками исключает попадание рассеянных на проволоках ионов на облучаемую мишень в

процессе настройки, или контроля распределения. Точность измерения плотности потока ионов и ионного флюенса составляет 15 %.

Внутреннее облучение изучали введением фракции РЗЭ + ТПЭ (трансплутониевых элементов) в состав образца совместно с АО «Радиовый институт имени В.Г. Хлопина».

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Получение порошков и керамических образцов на их основе

#### 3.1.1 Соединения и керамики со структурой граната вида $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ , где $x = 0-0,5$

Синтез соединений со структурой граната вида  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ , где  $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$ , проводили методом соосаждения, описанном в п.2.2. В результате синтеза было изготовлено 5 партий порошковых образцов (рисунок 3.1а); средняя масса каждой партии составляла 6 г.

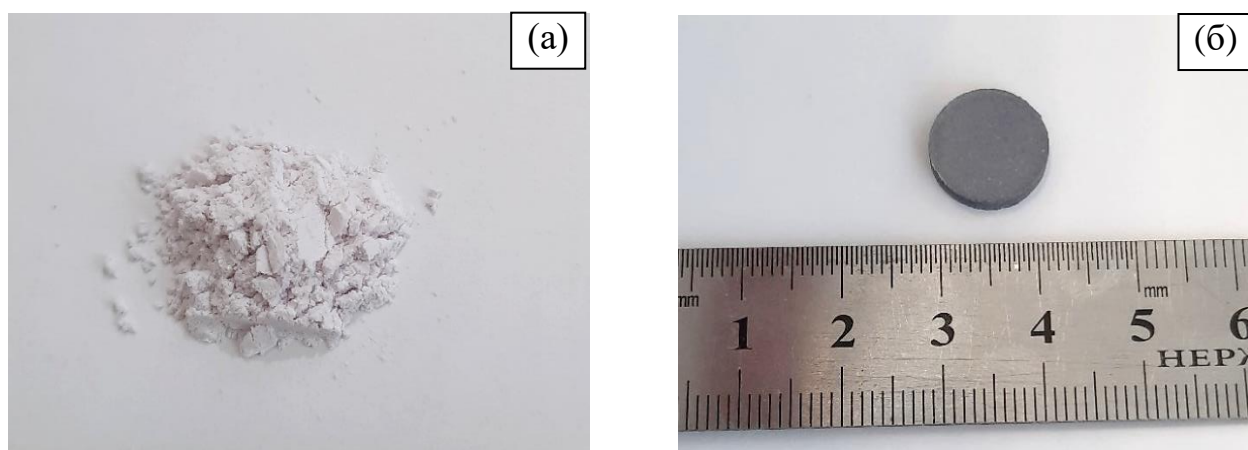


Рисунок 3.1 – Фотографии порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (а) после отжига при 1000 °С и керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (б), полученной методом ЭИПС

Данные ДСК соединения  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) после термостатирования при 500 °С представлены на рисунке 3.2. Исследование соединения  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) методом термического анализа при нагревании показало, что на кривой ДСК (рисунок 3.2) присутствовал экзотермический тепловой эффект при  $T = 925$  °С, соответствовавший температуре протекания твердофазной реакции образования граната.

Данные РФА соединения  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) после термостатирования на различных стадиях синтеза представлены на рисунке 3.3.

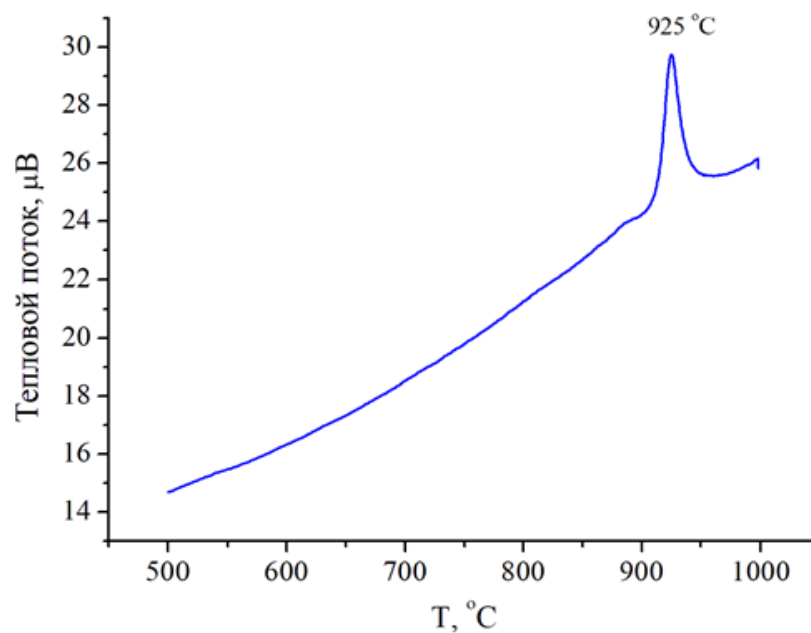


Рисунок 3.2 – Данные ДСК оксида  $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0$ ) после термостатирования при 500 °C

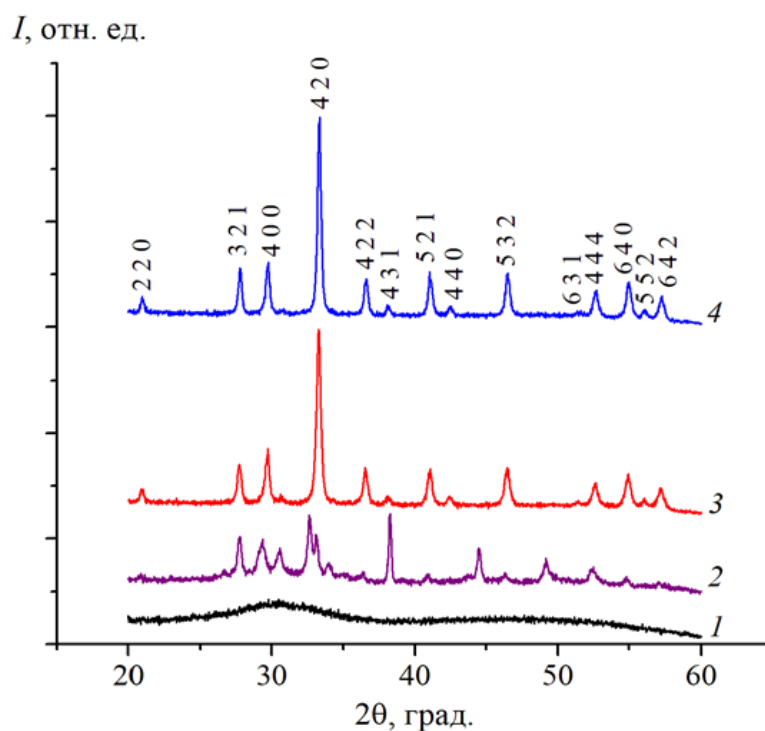


Рисунок 3.3 – Данные РФА. Оксид  $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0$ ) на различных стадиях синтеза: 500 °C (1), 800 °C (2), 900 °C (3), 1000 °C (4)

Данные ДСК находятся в согласии с данными РФА. Анализ рентгенограмм показывает, что после термостатирования шихты при 500 °C в течение 6 ч она оставалась рентгеноаморфной и на дифрактограммах присутствует только

характерное «гало»; пиков, соответствующих кристаллическим фазам, не наблюдается. При повышении температуры до 800 °С на дифрактограммах появляются рентгеновские пики, свидетельствующие об образовании промежуточного продукта – сложного иттрий-алюминиевого оксида состава, соответствующего аналогу  $Y_4Al_2O_9$ , и начало образования фазы граната. Дальнейшее повышение температуры отжига до 900 °С способствовало образованию целевой фазы граната, а после отжига при 1000 °С наблюдалось увеличение интенсивности дифракционных максимумов. После отжига при 1000 °С по результатам РФА порошковые образцы полностью состоят из фазы иттрий-алюминиевого граната.

Электронно-микроскопические изображения синтезированного порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  приведены на рисунке 3.4. По данным ПЭМ (рисунок 3.4а), полученный порошок представляет из себя легко разрушающиеся агломераты, состоящие из индивидуальных субмикронных частиц неправильной формы. Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что каждая из субмикронных частиц состоит из наночастиц сферической формы размером 20–40 нм (рисунок 3.4б).

Приняв во внимание результаты ДСК и РФА, остальные соединения ряда  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,50$ ) получали при термостатировании на последней стадии при 1000 °С. Данные РФА образцов ряда  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,50$ ) представлены на рисунке 3.5. Из данных РФА видно, что при содержании неодима и самария  $0 \leq x \leq 0,5$  в ряду сложных оксидов с Nd и Sm  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  происходило образование непрерывного ряда твердых растворов. Изоструктурные фазы кристаллизовались в пр. гр. Ia-3d.



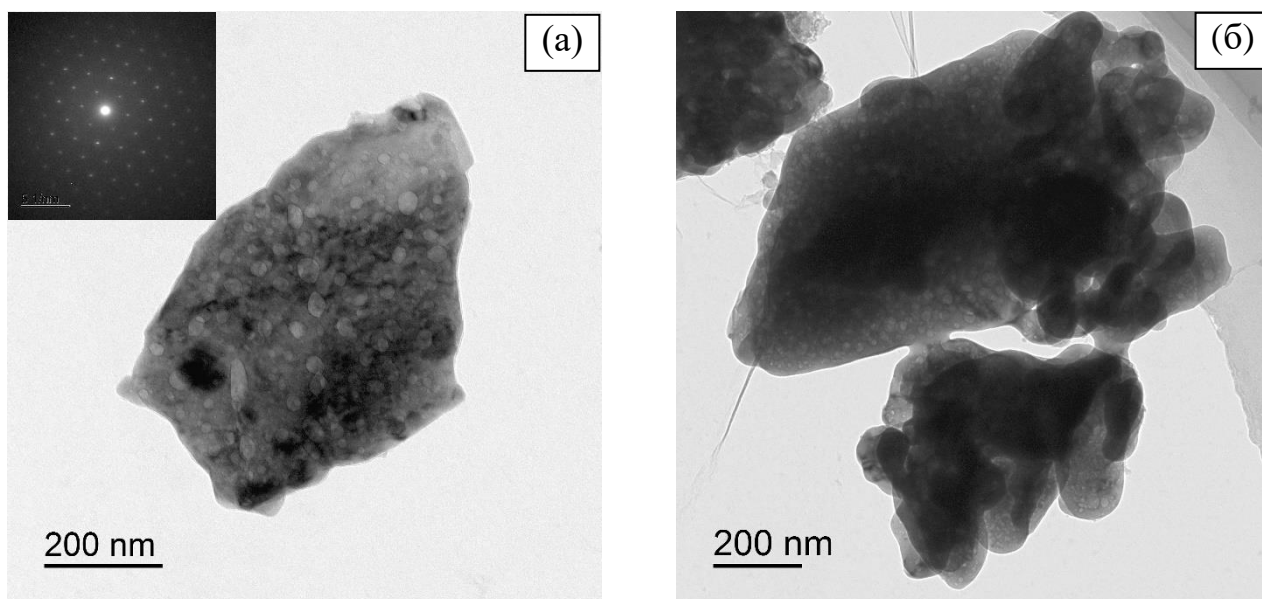


Рисунок 3.4 – Электронно-микроскопические изображения агломератов (а) и субмикронного порошка граната  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (б). ПЭМ

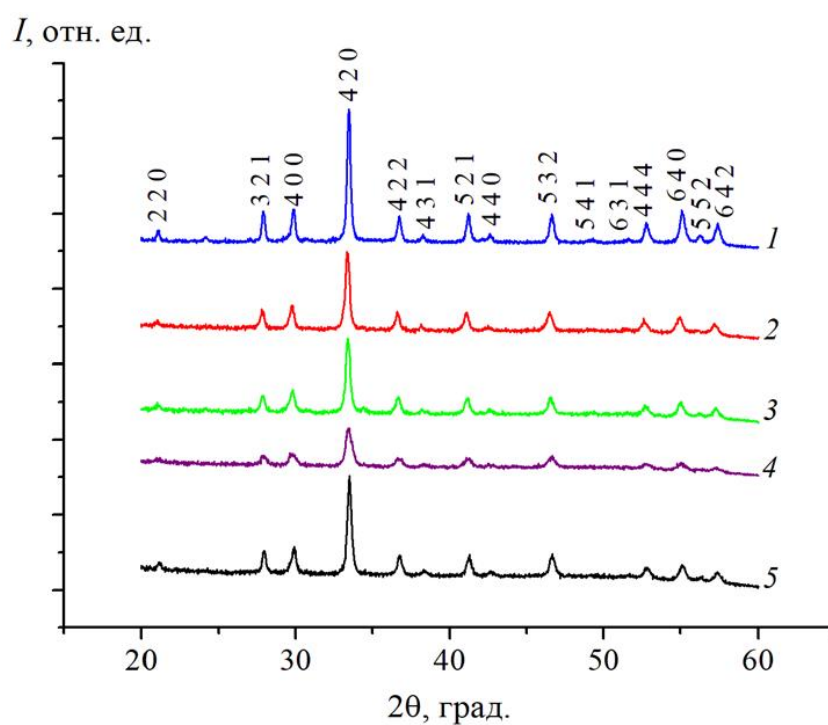


Рисунок 3.5 – Данные РФА. Оксиды ряда  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , где  $x = 0$  (1), 0,05 (2), 0,25 (3), 0,45 (4), 0,50 (5)

На основании полученных данных рассчитали параметры элементарных ячеек полученных соединений (таблица 3.1).

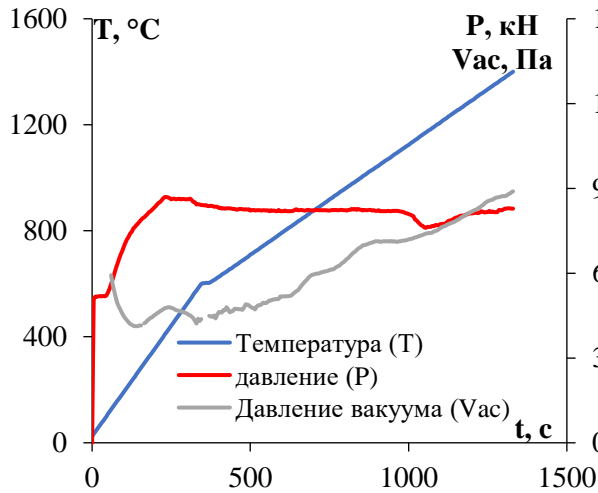
Таблица 3.1 – Параметры элементарных ячеек сложных оксидов со структурой граната ряда  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ , где  $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$

Параметр	$x$				
	0	0,05	0,25	0,45	0,5
$a, \text{\AA}$	12,06	12,08	12,06	12,08	12,07
$V, \text{\AA}^3$	1752,65	1761,65	1753,96	1763,80	1759,47

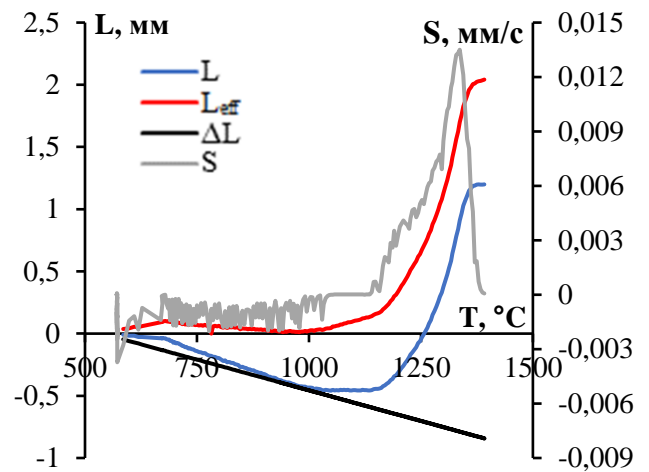
Из порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) получили керамику методом ЭИПС в условиях постоянной скорости нагрева ( $V_n$ ) при приложении постоянного одноосного давления ( $P$ ). Температура спекания ( $T_{\text{спек}}$ ) выбиралась из условия окончания процесса усадки порошка. Изотермическая выдержка отсутствовала ( $\tau_{\text{выдержки}} = 0$  мин). Охлаждение образцов проводилось вместе с установкой. Диаграммы спекания керамических образцов представлены на рисунке 3.6а. Температурные кривые усадки образцов приведены на рисунке 3.6б. Основные параметры спекания и достигнутые относительные плотности полученных керамик приведены в таблице 3.2. В результате спекания были изготовлены образцы  $\varnothing 12$  мм (рисунок 3.1б), которые не имели макроскопических дефектов (трещин, крупных пор, расслоений и др.).

Таблица 3.2 – Параметры спекания и плотность керамик на основе оксида  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0,5$ )

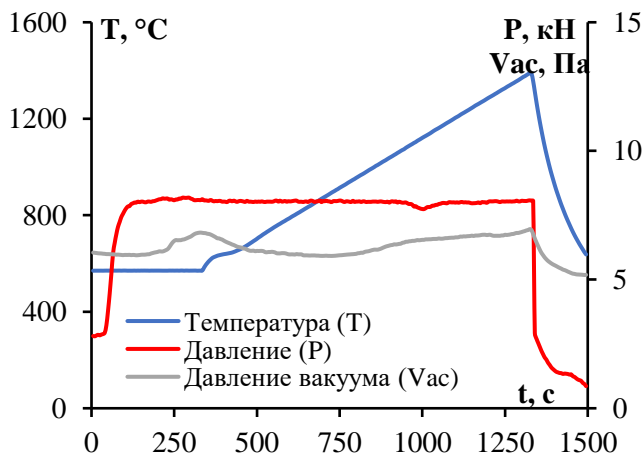
Образец	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_n, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$\tau_{\text{выдержки}}, \text{мин}$	$P, \text{МПа}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
$Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$	1400	50	0	70	4,68	99,1
$Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$	1400	50	0	101,9	4,69	99,6



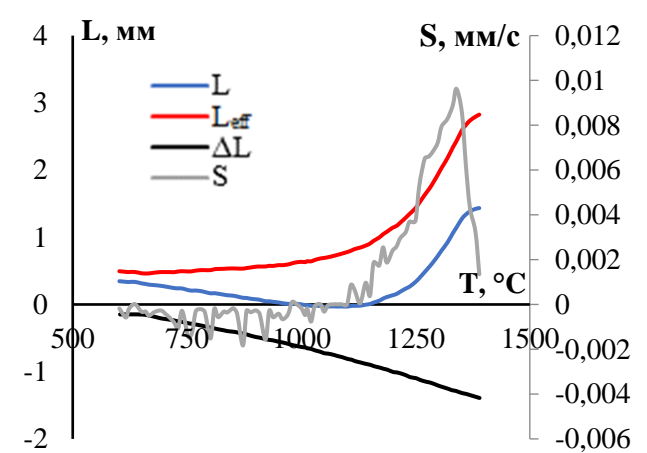
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.6 Графики спекания керамик  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (а, б) и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$  (в, г): (а, в) диаграмма «время – температура – приложенное давление – давление вакуума»; (б, г) температурная зависимость усадки ( $L$ ) и скорости усадки ( $S$ ) порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  в условиях ЭИПС.  $L_{eff}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы,  $L$  – истинная усадка,  $S$  – скорость усадки

Из рисунка 3.6а видно, что давление вакуума в процессе нагрева не снижается. Это свидетельствует о том, что разложения целевой фазы в процессе ЭИПС не происходит. Как видно из рисунка 3.6б, при скорости нагрева  $V_H = 50\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  интенсивная усадка порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0,5$ ) наблюдалась в интервале температур от  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температурные зависимости усадки  $L(T)$  и скорости усадки  $S(T)$  имеют обычный двухстадийный характер. Максимальная скорость усадки  $S_{max}$  составила  $\sim 0,013$  и  $0,01\text{ мм/с}$  для порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ , соответственно.

Характерные значения температуры начала стадии активной усадки  $T_0$  составляют 980–1000 и 1040–1060 °С для образцов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ , соответственно. Температура, соответствующая максимуму скорости усадки  $T_1$ , составила  $T_1 = 1330–1350$  °С для обоих образцов. Температура, соответствующая окончанию стадии активной усадки  $T_2$ , составила  $T_2 = 1390–1400$  °С для обоих образцов.

На рисунке 3.7 представлены данные РФА для керамических образцов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ . На дифрактограммах наблюдается появление пиков, соответствующих примесной фазе (не более  $(3 \pm 0,5)$  об. %), изоструктурной фазе перовскита  $YAlO_3$  (далее YAP) (PDF 00-0033-0041).

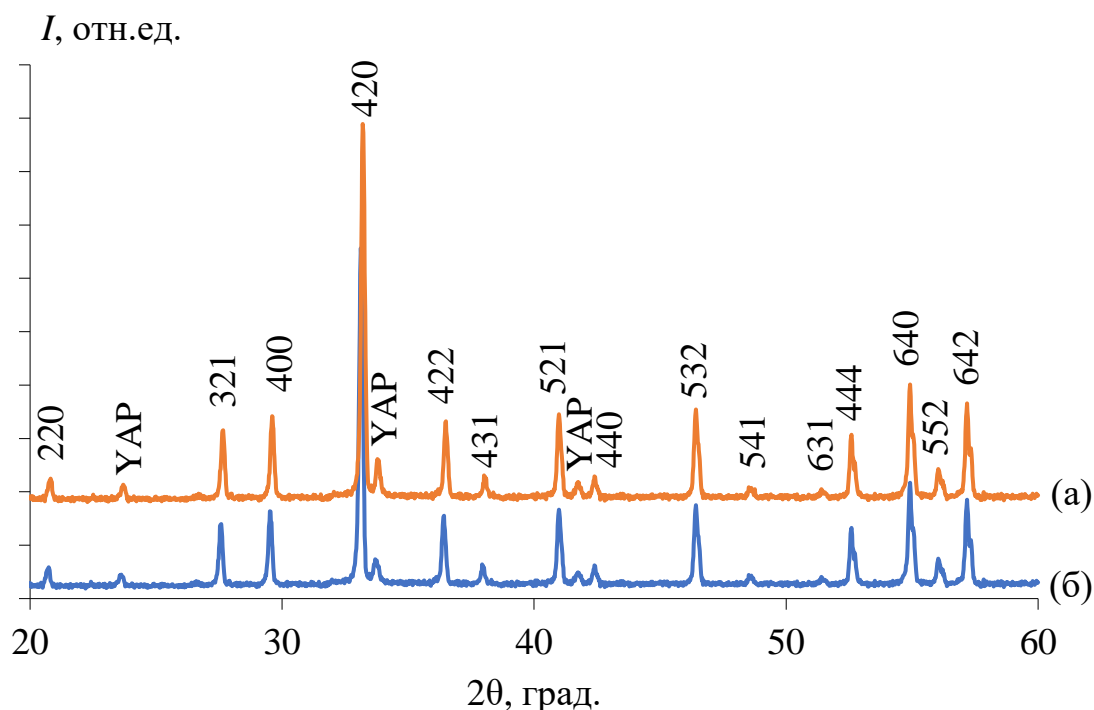


Рисунок 3.7 – Данные РФА. Керамики на основе оксида  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (а) и  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$  (б)

По данным РЭМ (рисунок 3.8), спеченные керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  ( $x = 0$ ) имели мелкозернистую микроструктуру; средний размер зерна граната (темно-серые области) составлял  $\sim 1–10$  мкм, а средний размер частиц примесной фазы перовскита (светло-серые частицы) составлял  $\sim 1–2$  мкм. Так же в микроструктуре наблюдалась остаточная пористость – на электронно-микроскопических

изображениях наиболее крупные поры выглядят как черные области с размером  $\sim 0,5\text{--}1$  мкм. Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, излом образца керамики  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  имеет обычный транскристаллитный характер (рисунок 3.8б), свидетельствующий о хорошей припекаемости отдельных порошинок граната  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  друг к другу.

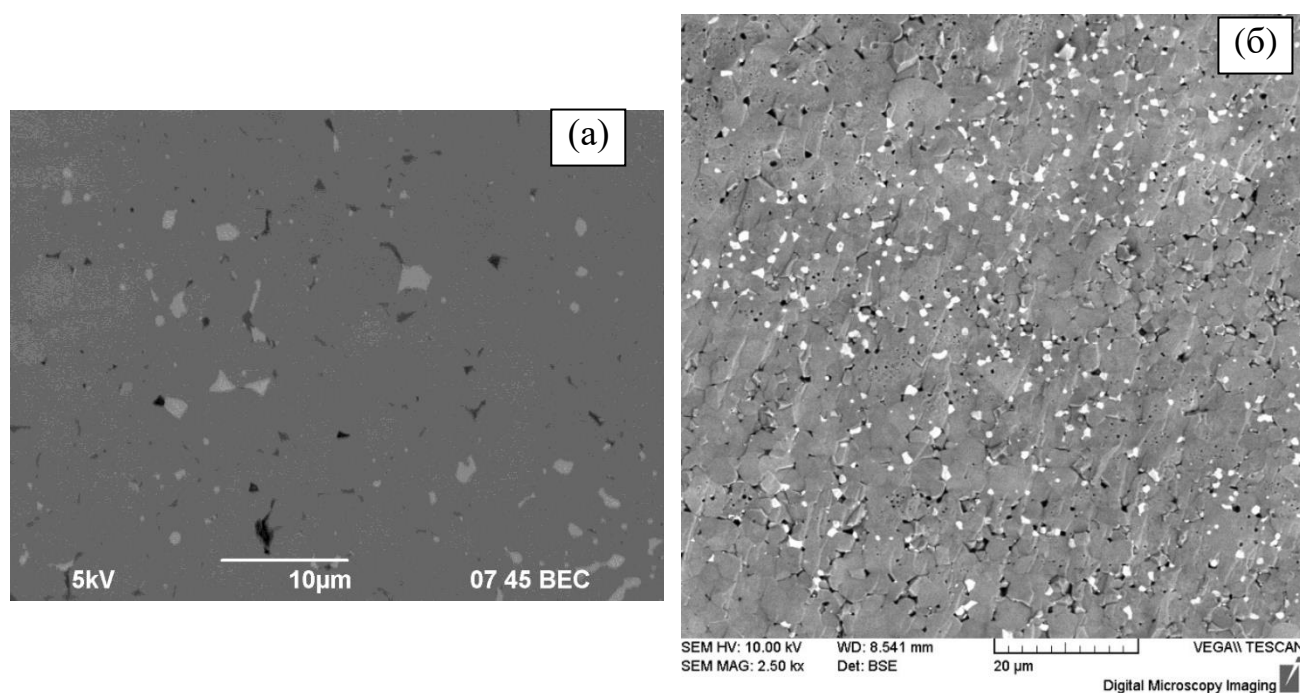


Рисунок 3.8 – Микроструктура поверхности (а) и излома (б) спеченной керамики на основе оксида  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . РЭМ.

Относительная плотность полученной керамики  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  составляла  $\sim 99\%$ , микротвердость  $H_V = 12,5$  ГПа, коэффициент трещиностойкости  $K_{IC} = 1,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

### 3.1.2 Соединения и керамики $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Ni}$

Композитные порошки состава  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + x$  об. % Ni, где  $x = 10, 20$ , получали по методике, описанной в п.2.2. В результате синтеза были изготовлены 2 партии порошков (рисунок 3.9а), масса которых составляла 20 г.

Данные РФА композитных порошков  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + x$  об. % Ni, где  $x = 10, 20$ , представлены на рисунке 3.10. Из данных РФА видно, что полученные

порошки являлись двухфазными. Они представляли собой смесь фазы граната (пр. гр. Ia-3d) и никеля (пр. гр. Fm-3m).

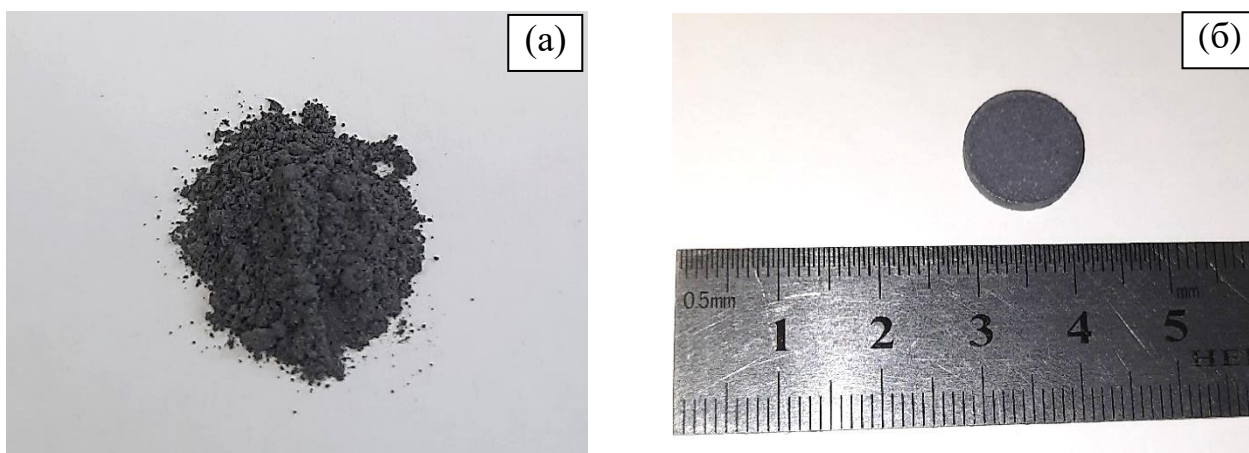


Рисунок 3.9 – Характерные фотографии порошка  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (а) после восстановительного отжига при 700 °С и керамики  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (б), полученной методом ЭИПС

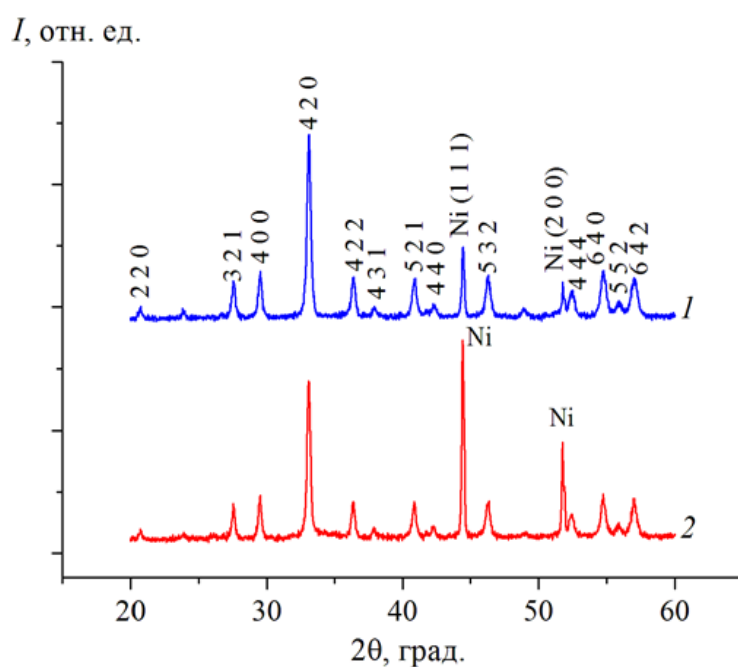


Рисунок 3.10 – Данные РФА. Композитные порошки  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (1) и  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni (2)

Фотографии микроструктуры синтезированных композитных порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об. % Ni, где  $x = 10, 20$ , приведены на рисунке 3.11. По данным РЭМ, средний размер частиц граната не превышает 1 мкм. Частицы образуют легко разрушающиеся конгломераты размером до 10 мкм. Средний размер более светлых



частиц никеля, имеющих как равноосную, так и вытянутую форму, не превышает 1 мкм.

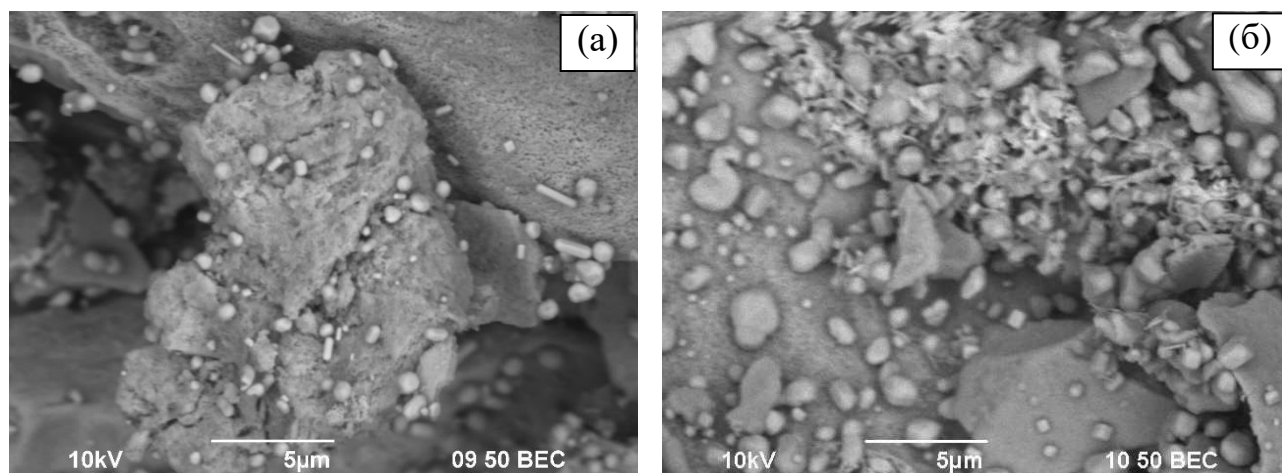


Рисунок 3.11 – Микроструктура композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (а) и  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni (б). РЭМ.

Результаты энергодисперсионного микроанализа (рисунок 3.12, таблица 3.3) композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni показывают, что никель в исходной композиции распределен неравномерно – в различных областях содержание никеля варьируется от 15,6 % до 58,6 %. Распределение никеля в композите  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni существенно более однородное и равномерное (рисунок 3.12а).

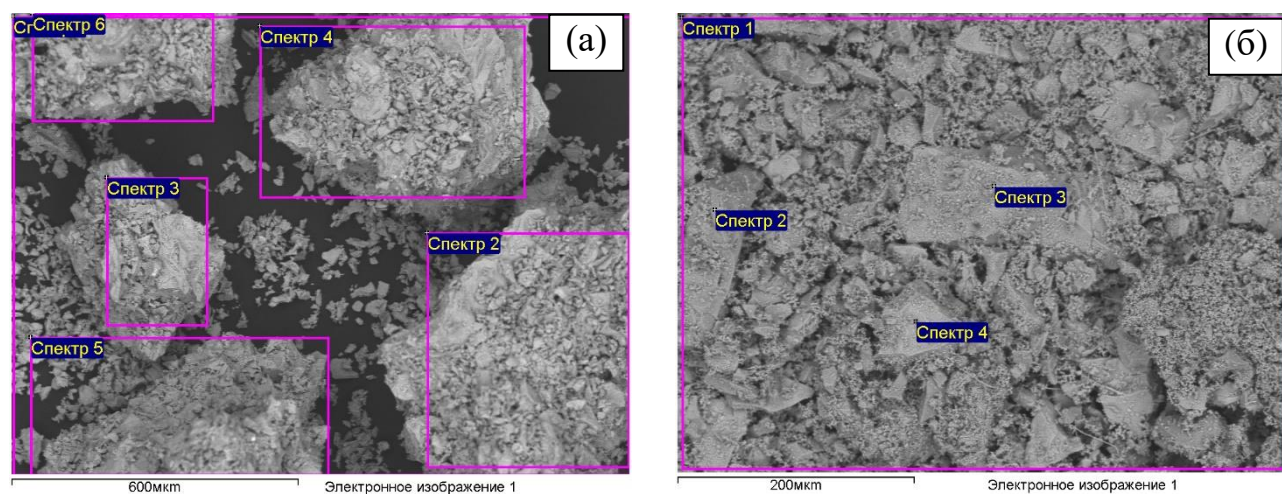


Рисунок 3.12 – РМА композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (а) и  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni (б)

Таблица 3.3 – Результаты энергодисперсионного микроанализа (масс.%) порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об. % Ni ( $x = 10, 20$ ). Нумерация областей изучения соответствует нумерации областей на рисунке 3.9

Область	O	Al	Ni	Y	Nd	Всего
$Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$ об. % Ni						
1	30,49	15,28	15,64	28,79	9,80	100,00
2	28,71	16,19	16,38	28,34	10,37	100,00
3	32,06	15,79	13,52	29,41	9,23	100,00
4	30,08	15,31	16,35	28,89	9,37	100,00
5	30,99	15,29	16,19	28,74	8,78	100,00
6	25,88	14,94	19,44	28,03	11,71	100,00
Среднее значение	29,70	15,47	16,25	28,70	9,88	100,00
Стандартное отклонение	2,17	0,45	1,90	0,47	1,05	
$Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$ об. % Ni						
1	15,85	11,75	43,84	21,07	7,49	100,00
2	12,96	10,02	58,67	15,25	3,10	100,00
3	27,86	14,57	21,32	29,07	7,18	100,00
4	29,34	14,02	15,57	28,28	12,79	100,00
Среднее значение	21,50	12,59	34,85	23,42	7,64	100,00
Стандартное отклонение	8,30	2,10	20,02	6,53	3,97	

Из синтезированных композитных порошков получили керамику (рисунок 3.9б) методом ЭИПС. Температурные кривые усадки образцов приведены на рисунке 3.13. Основные параметры спекания и достигнутые относительные плотности полученных композитов приведены в таблице 3.4.



Таблица 3.4 – Параметры спекания и плотность композитов на основе порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об. % Ni

$x$ , об. %	$T_{\text{спек}}$ , °C	$V_n$ , °C/мин	$\tau_{\text{выдержки}}$ , мин	$P$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %
10	1400	50	0	70	4,90	98,8
20	1400	50	0	70	4,87	92,1

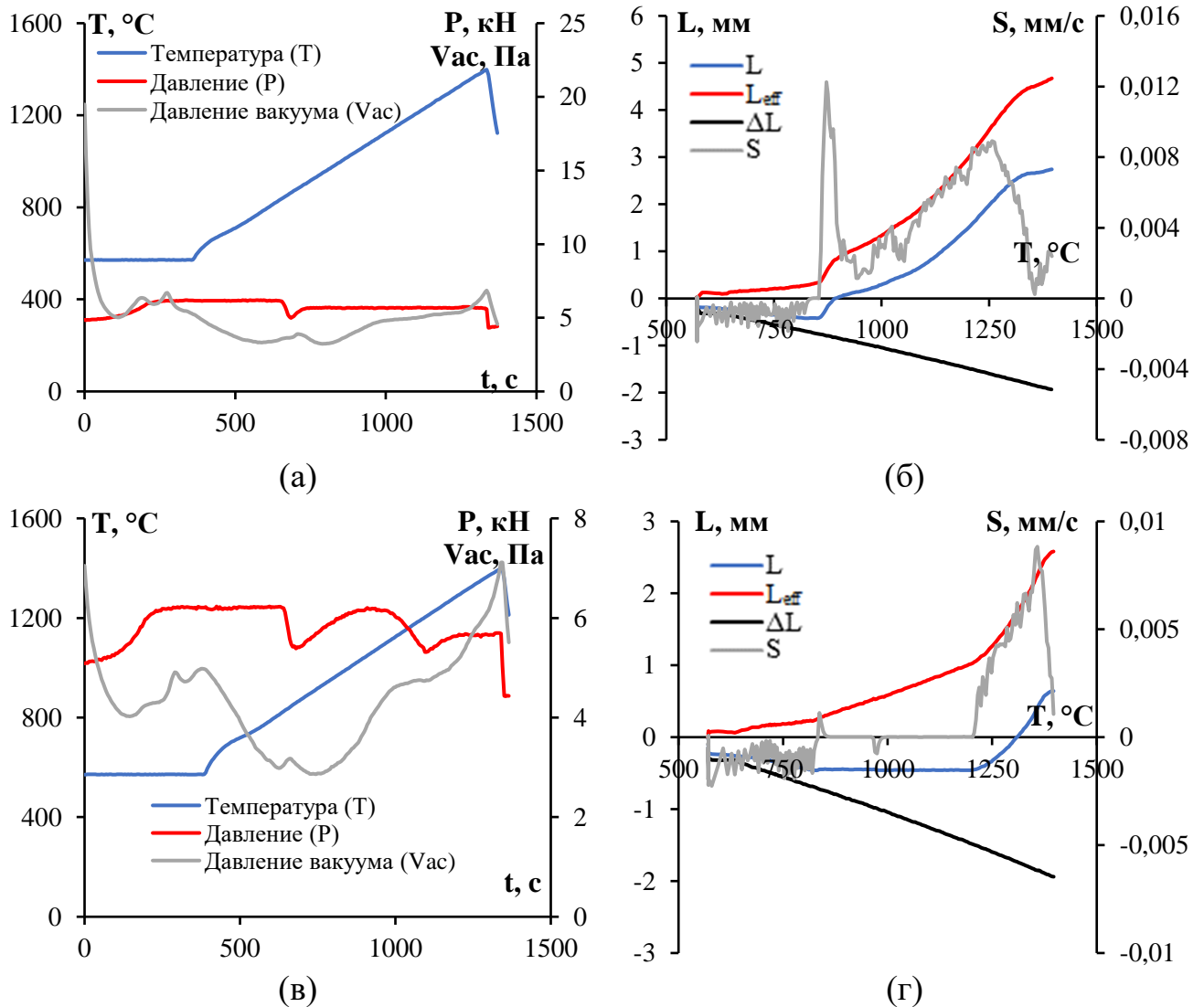


Рисунок 3.13 – Диаграммы спекания керамик (а, в) и температурные зависимости (б, г) усадки (L) и скорости усадки (S) порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (а, б) и  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni (в, г).  $L_{\text{eff}}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы, L – истинная усадка, S – скорость усадки

Как видно из рисунка 3.13б, при скорости нагрева  $V_n = 50$  °C/мин интенсивная усадка порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni наблюдалась в интервале температур от 840 °C до 1370 °C. Максимальная скорость усадки

порошка с 10 % Ni составила  $\sim S_{\max} = 0,011$  мм/с. Интенсивная усадка порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  + 20 об. % Ni (рисунок 3.13г) наблюдалась в интервале температур от 830 °С до 1420 °С. Максимальная скорость усадки порошка с 20 % Ni составила  $\sim S_{\max} = 0,0088$  мм/с.

Анализ представленных результатов показывает, что введение 10 об. % Ni в состав керамики привело к уменьшению температуры начала усадки ( $T_0$ ) от 980–1000 °С (для керамики на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ) до 840–870 °С, а также к уменьшению температуры, соответствующей максимуму скорости усадки  $T_1$ , от 1330–1350 °С до 1220–1250 °С. В тоже время характерные значения температур  $T_0$  и  $T_1$  для композита с 20 об. % Ni составили 830–840 °С и 1360–1370 °С, соответственно. Температура окончания стадии активной усадки  $T_2$  для керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  составила 1390–1400 °С, а для композитов с 10 % и 20 об. % Ni – 1350–1360 °С и 1410–1420 °С, соответственно.

Таким образом, температурный интервал начала спекания композитов с 10 об. % Ni и 20 об. % Ni «смещен» в область более низких температур нагрева по сравнению с характерными температура спекания керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ . При этом характерные температуры окончания стадии активного спекания ( $T_2$ ) достаточно близки друг к другу и лежат в интервале от 1360 °С до 1410–1420 °С.

По данным РЭМ (рисунок 3.14), микроструктура спеченных композитов состоит из зерен размером  $d = 2\text{--}5$  мкм. В структуре спеченных композитов наблюдаются поры, средний размер которых составляет  $\sim 0,1$  мкм, объемная доля пор мала и не превышает 1–2 %. Относительная плотность  $\rho_{\text{отн}}$  составила 98,8 % и 92,1 % для композитов с 10 и 20 об. % Ni, соответственно. Микротвердость  $H_V$  составила 11,0 и 11,7 ГПа для композитов с 10 и 20 об. % Ni, соответственно, минимальная трещиностойкость составила  $K_{IC} = 1,9$  МПа·м<sup>1/2</sup> для обоих составов.

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что введение никеля приводит к изменению характера изломов композитов по сравнению с керамикой  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ , имеющей транкристаллитный характер излома. На поверхности изломов композитов с добавкой никеля встречаются как области хорошо спеченного материала, имеющих транкристаллитный излом, так

и области с повышенной пористостью, обладающие транскристаллитным характером разрушения (рисунок 3.14). Детальный анализ результатов электронно-микроскопических исследований свидетельствует о том, что в области повышенного скопления никеля керамики разрушаются преимущественно транскристаллитно (рисунок 3.14а).

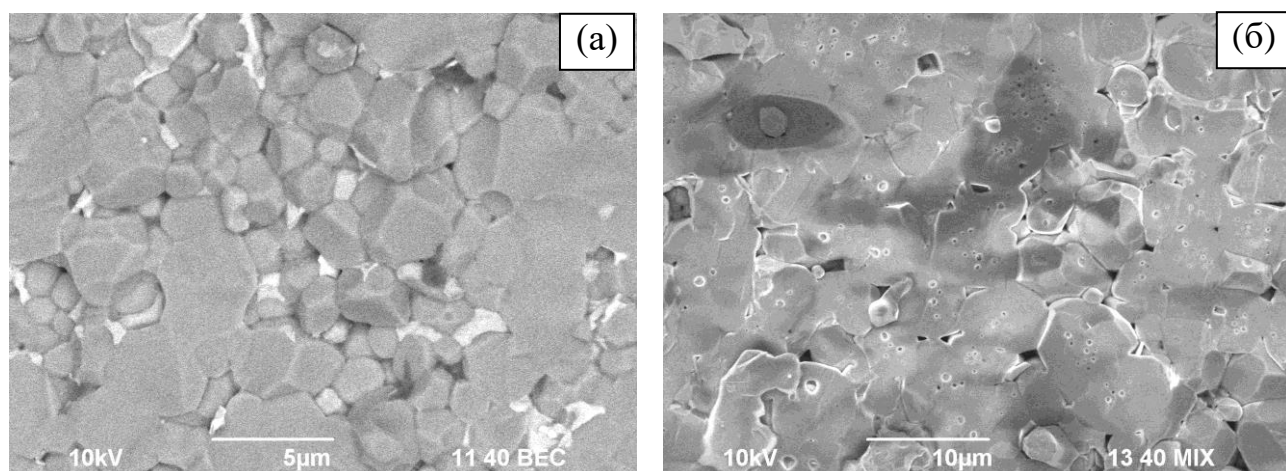


Рисунок 3.14 – Микроструктура спеченных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (а) и  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni (б). РЭМ

На рисунке 3.15 представлены данные РФА для полученных композитов. Наблюдали появление примесной фазы (не более  $(3 \pm 0,5)$  об. %), изоструктурной фазе перовскита YAP. На дифрактограммах композитов видны пики никеля.

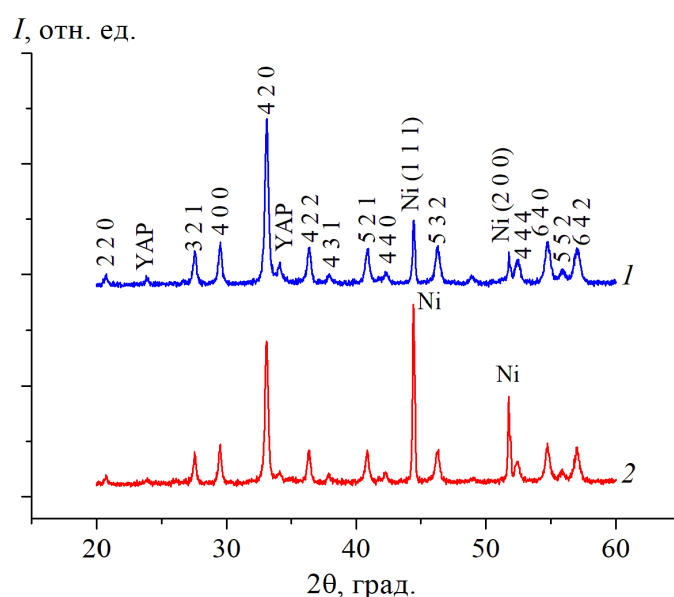


Рисунок 3.15 – Данные РФА. Композиты на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об. % Ni (1) и  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об. % Ni (2)

### 3.1.3 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + Mo$

Композитные порошки состава  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо, где  $x = 10, 20, 40$ , получали по методике, описанной в п.2.2. В результате синтеза были изготовлены 5 партий порошков (рисунок 3.16а), средняя масса которых составляла 10–25 г (в зависимости от содержания молибдена и способа приготовления композитного порошка).

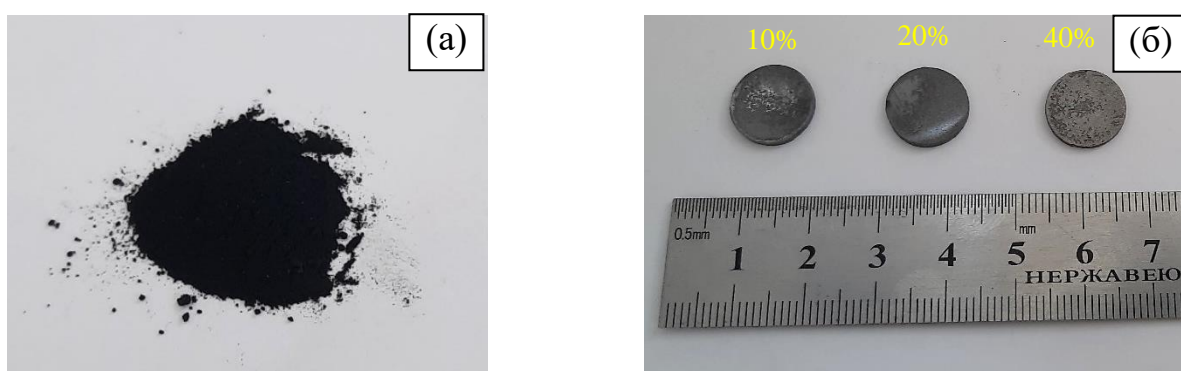


Рисунок 3.16 – Характерные фотографии порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об.% Мо (а) после восстановительного отжига при 1000 °С и керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо (б), полученной методом ЭИПС

Данные РФА композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо, где  $x = 10, 20, 40$ , полученных методом осаждения и механическим перемешиванием, представлены на рисунке 3.17. Из данных РФА видно, что полученные порошки являлись двухфазными. Они представляли собой смесь фазы граната (пр. гр. Ia-3d) и молибдена (пр. гр. Im-3m).

Электронно-микроскопические изображения микроструктуры полученных методом осаждения композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо приведены на рисунках 3.18–3.19. По данным РЭМ (рисунок 3.18), средний размер частиц граната не превышает 1 мкм. Частицы образуют легко разрушающиеся агломераты размером до 10 мкм. По данным ПЭМ (рисунок 3.19), порошки  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо представляют из себя субмикронные агломераты наночастиц, на поверхности которых виден слой Мо толщиной в несколько нанометров (рисунки 3.19 (б, г)). При содержании 10 об.% на поверхности наночастиц YAG:Nd непрерывного слоя Мо не наблюдается (рисунок 3.19б). При

повышении содержания молибдена увеличивается толщина слоя и его площадь. При концентрации Мо более 20 об.% слой металлической фазы становится практически непрерывным (рисунок 3.19г).

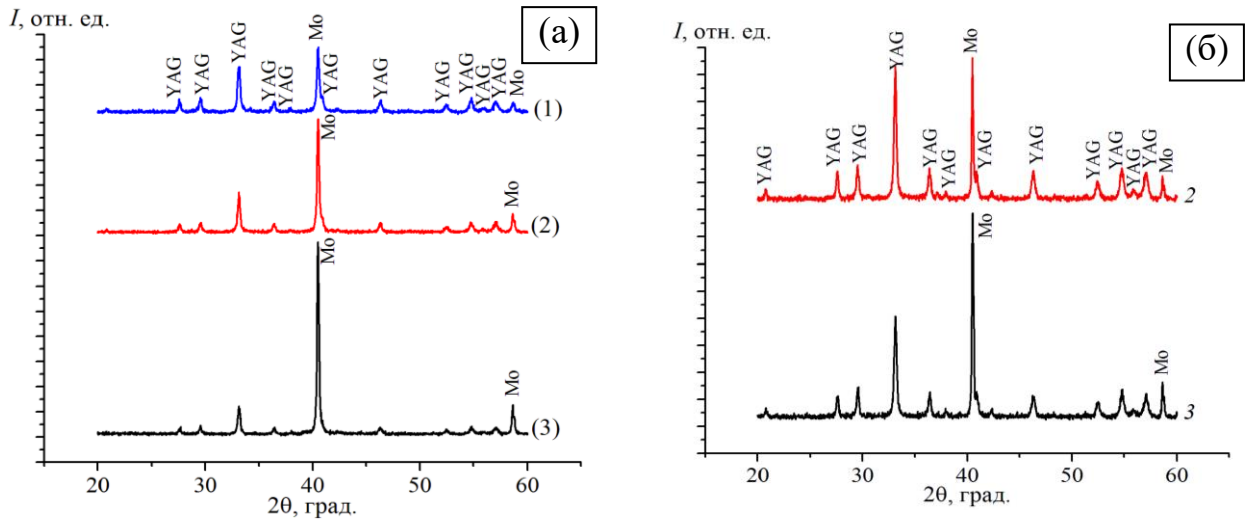


Рисунок 3.17 – Данные РФА. Композитные порошки  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо ( $x = 10$  (1), 20 (2), 40 (3)), полученные методом осаждения (а) и механическим перемешиванием (б)

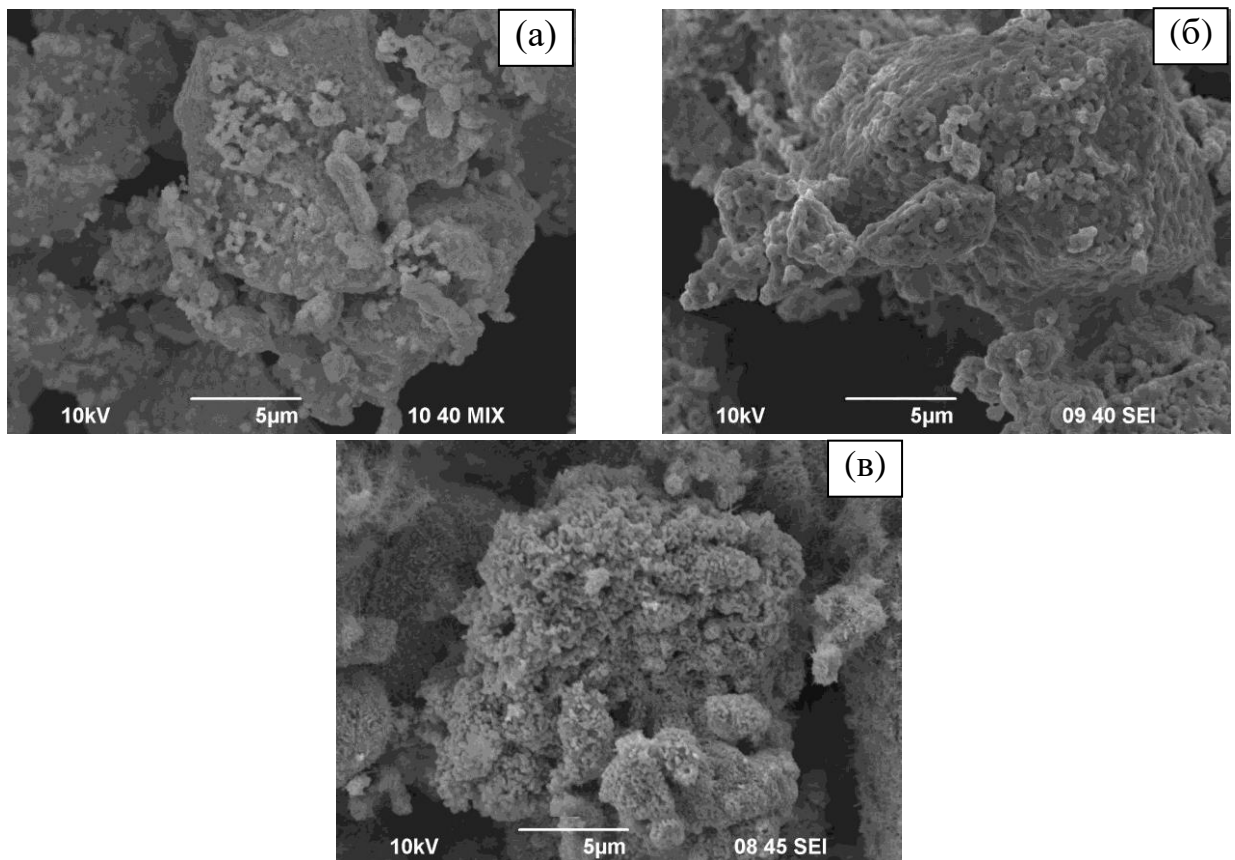


Рисунок 3.18 – Электронно-микроскопические изображения композитных порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо, где  $x = 10$  (а), 20 (б), 40 (в), полученных методом осаждения. РЭМ



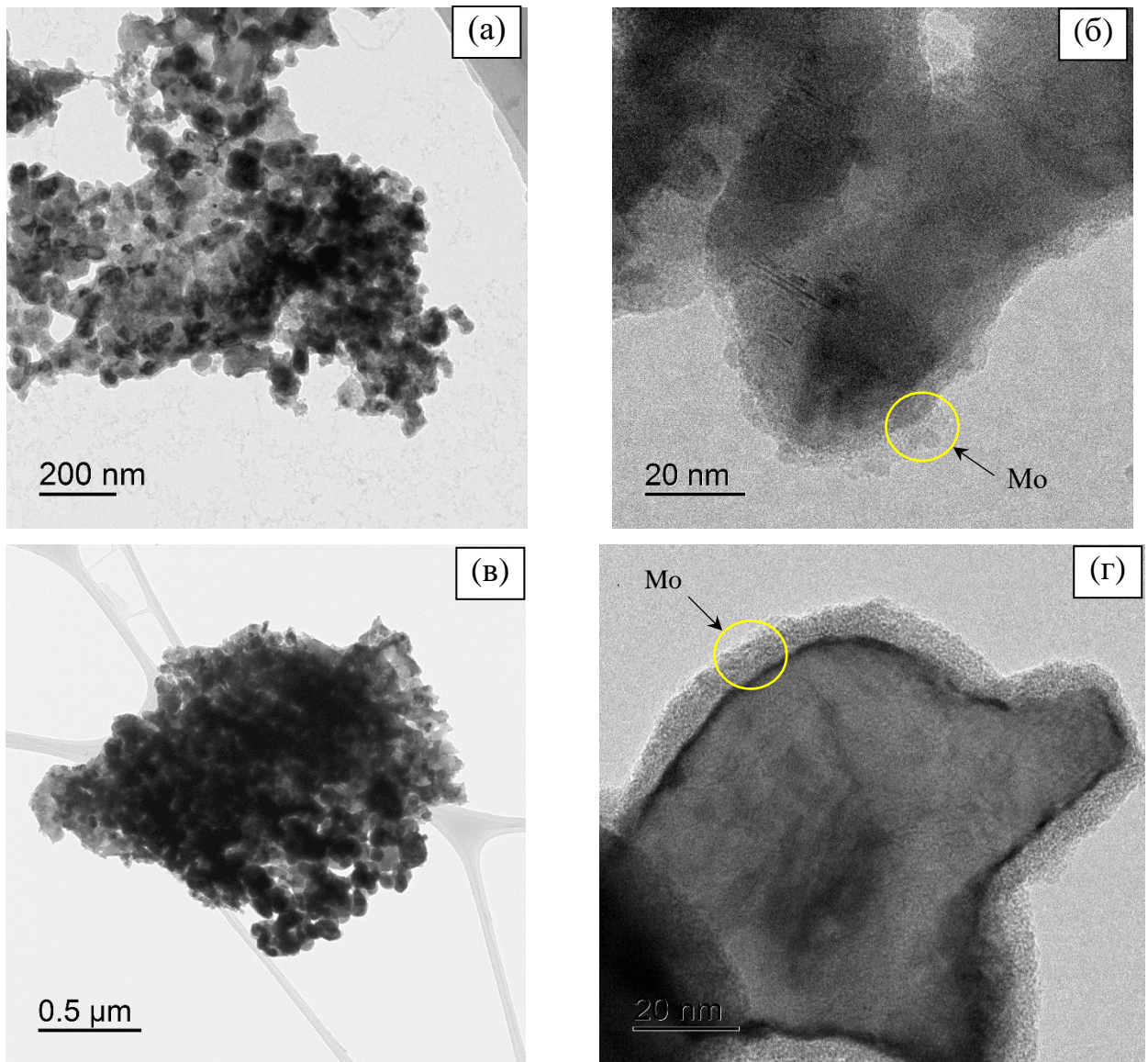
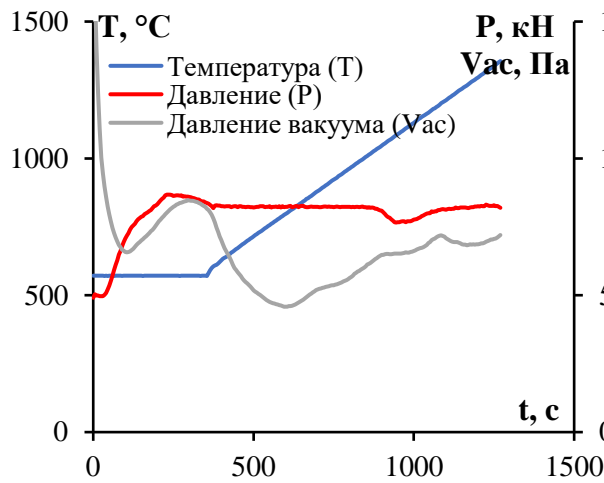
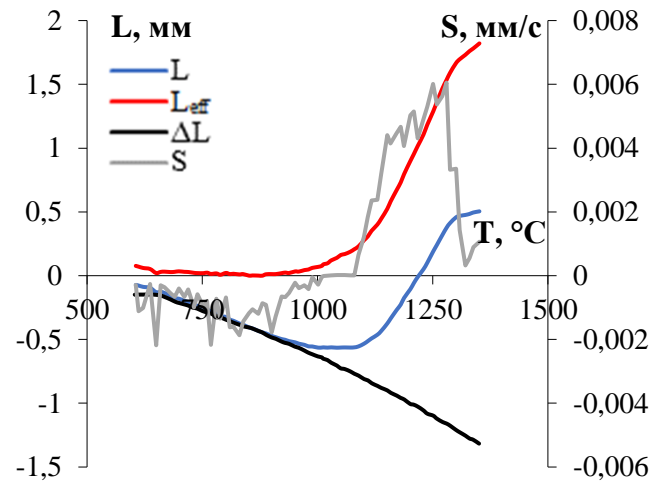


Рисунок 3.19 – Электронно-микроскопические изображения композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо, где  $x = 10$  (а, б), 20 (в, г). ПЭМ

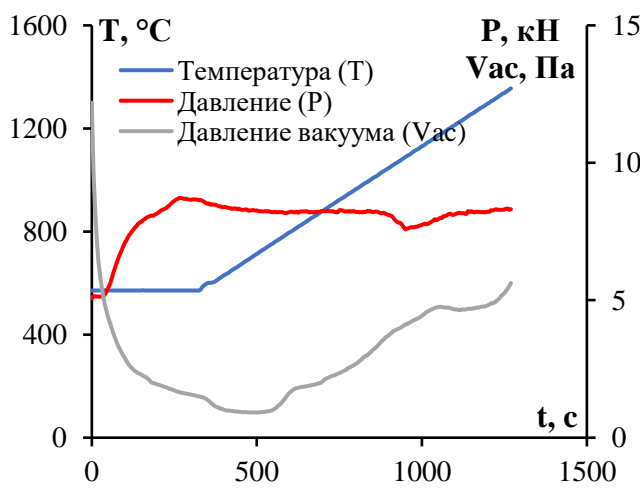
Из полученных порошков методом ЭИПС изготовили керамические образцы диаметром 12 мм (рисунок 3.16б), которые не имели видимых крупных дефектов. Охлаждение образцов проводилось вместе с установкой. Диаграммы спекания и температурные кривые усадки образцов приведены на рисунке 3.20. Для проведения сравнительных исследований проводили спекания композитных порошков с добавкой 20 и 40 об.% Мо, полученных по технологии обычного перемешивания порошков в планетарной мельнице. Графики спекания данных образцов представлены на рисунке 3.21. Основные параметры спекания и достигнутые относительные плотности композитов приведены в таблице 3.5.



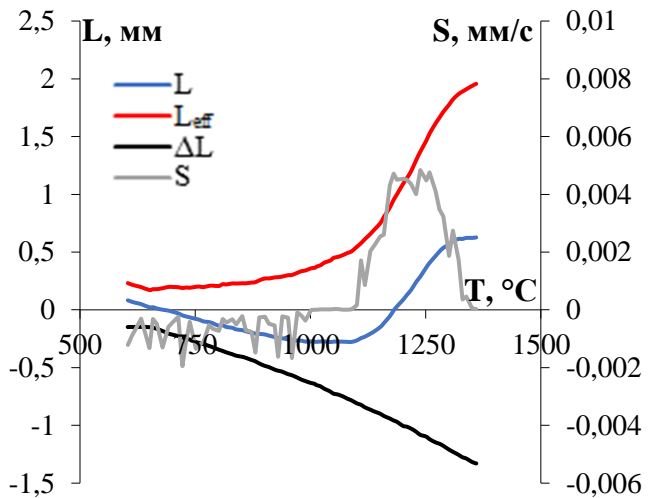
(а)



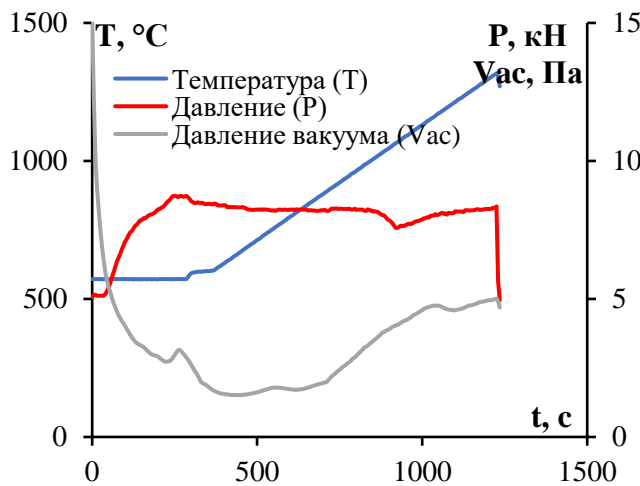
(б)



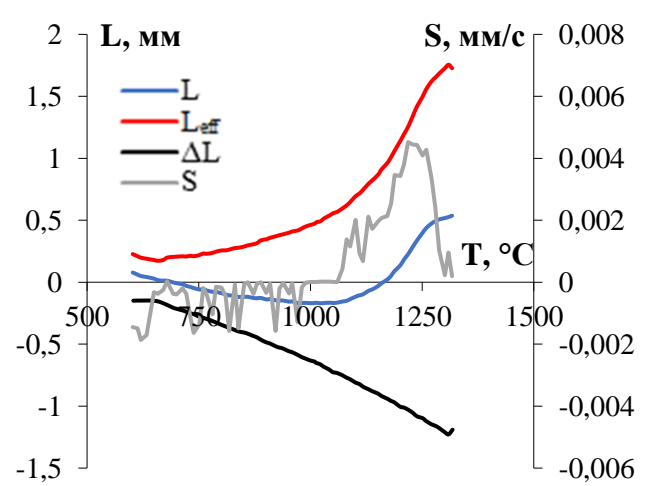
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 3.20 – Диаграммы спекания (а, в, д) и температурные зависимости (б, г, е) усадки (L) и скорости усадки (S) полученных методом осаждения порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо, где  $x = 10$  (а, б), 20 (в, г), 40 (д, е).  $L_{эф}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы, L – истинная усадка, S – скорость усадки

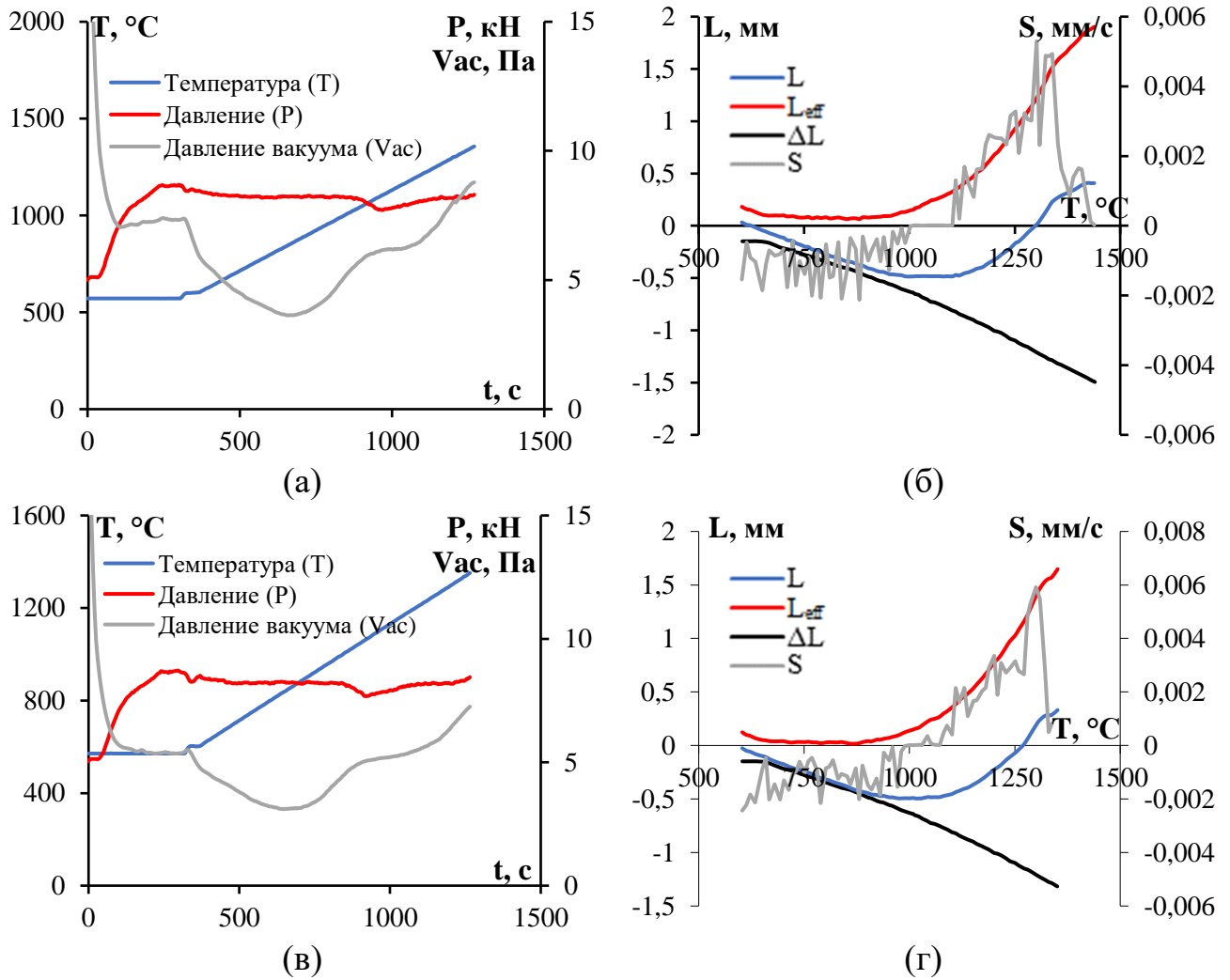


Рисунок 3.21 – Диаграммы спекания (а, в, д) и температурные зависимости усадки ( $L$ ) и скорости усадки ( $S$ ) полученных перемешиванием порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об. % Мо, где  $x = 20$  (а, б), 40 (в, г).  $L_{eff}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы,  $L$  – истинная усадка,  $S$  – скорость усадки

Таблица 3.5 – Параметры спекания и плотность композитов на основе порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об. % Мо ( $x = 10, 20, 40$ )

$x$ , об. %	Способ получения порошка	$T_{\text{спек}}$ , °C	$V_n$ , °C/мин	$\tau_{\text{выдержки}}$ , мин	$P$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %
10	осаждение	1360	50	0	70	5,17	99,0
20		1365	50	0	70	5,64	99,1
40		1315	50	0	70	6,27	98,1
20	перемешивание	1440	50	0	70	5,54	97,4
40		1350	50	0	70	5,99	93,7



Как видно из рисунка 3.20, при скорости нагрева  $V_n = 50$  °C/мин интенсивная усадка порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об.% Мо, полученных методом осаждения, наблюдалась в интервале температур от 1070 до 1330 °C, от 1080 до 1320 °C – для керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об.% Мо, и от 1060 до 1300 °C – для керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$  об.% Мо. Максимальная скорость усадки для керамик с 10, 20, 40 % Мо составляла  $\sim S_{max} = 0,0061, 0,0048$  и  $0,0045$  мм/с, соответственно.

Введение 10 об.% Мо в состав основе порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ , полученного методом осаждения, привело к уменьшению температуры начала усадки ( $T_0$ ) от 980–1000 °C (для керамики на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ) до 940–960 °C, а также к уменьшению температуры, соответствующей максимуму скорости усадки  $T_1$ , от 1330–1350 °C до 1250–1280 °C. В тоже время характерные значения температур  $T_0$  и  $T_1$  для композита с 20 об.% Мо составили 920–940 °C и 1230–1260 °C, соответственно, а для композита с 40 об.% Мо: 890–910 °C и 1210–1230 °C, соответственно. Температура окончания стадии активной усадки  $T_2$  для композитов с 10, 20 и 40 об.% Мо – 1320 °C, 1330 °C и 1300 °C, соответственно.

Как видно из рисунка 3.21, при скорости нагрева  $V_n = 50$  °C/мин интенсивная усадка порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об.% Мо, полученных перемешиванием, наблюдалась в интервале температур от 1100 °C до 1440 °C, и от 1100 °C до 1330 °C – для керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$  об.% Мо. Максимальная скорость усадки для образцов составляла  $\sim S_{max} = 0,0053$  и  $0,0059$  мм/с соответственно. Характерные значения температур начала усадки  $T_0$  для композитов на основе порошков, полученных перемешиванием, составили 940–960 °C и 880–900 °C для композитов с 20 и 40 об.% Мо, соответственно; температур  $T_1$  – 1300–1340 °C и 1290–1310 °C, соответственно. Температура окончания стадии активной усадки  $T_2$  для композитов с 20 и 40 об.% Мо – 1380 °C и 1330 °C, соответственно.

Таким образом, увеличение концентрации молибдена в составе композитов привело к снижению температур начала спекания ( $T_0$ ) и температур ( $T_1$ ), соответствующих максимумам усадки, по сравнению с характерными температурами спекания керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ . При этом стоит отметить, что характерные значения температур  $T_1$  для композитов на основе порошков,

полученных методом осаждения, на 70–80 °С ниже по сравнению с композитами на основе порошков, полученных перемешиванием.

По данным РЭМ (рисунок 3.22), микроструктура спеченных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо на основе порошков, полученных осаждением, состояла из зерен граната (темная фаза) размером  $d = 1\text{--}3$  мкм и молибдена (светлая фаза) размером  $d = 0,5\text{--}1$  мкм. Фаза молибдена распределена по границам зерен граната и для композитов с 20 и 40 об.% Мо образует непрерывную сеть. Относительная плотность  $\rho_{отн}$  составила 99,9 %, 99,9 % и 98,1 % для композитов с 10, 20 и 40 об.% Мо, соответственно.

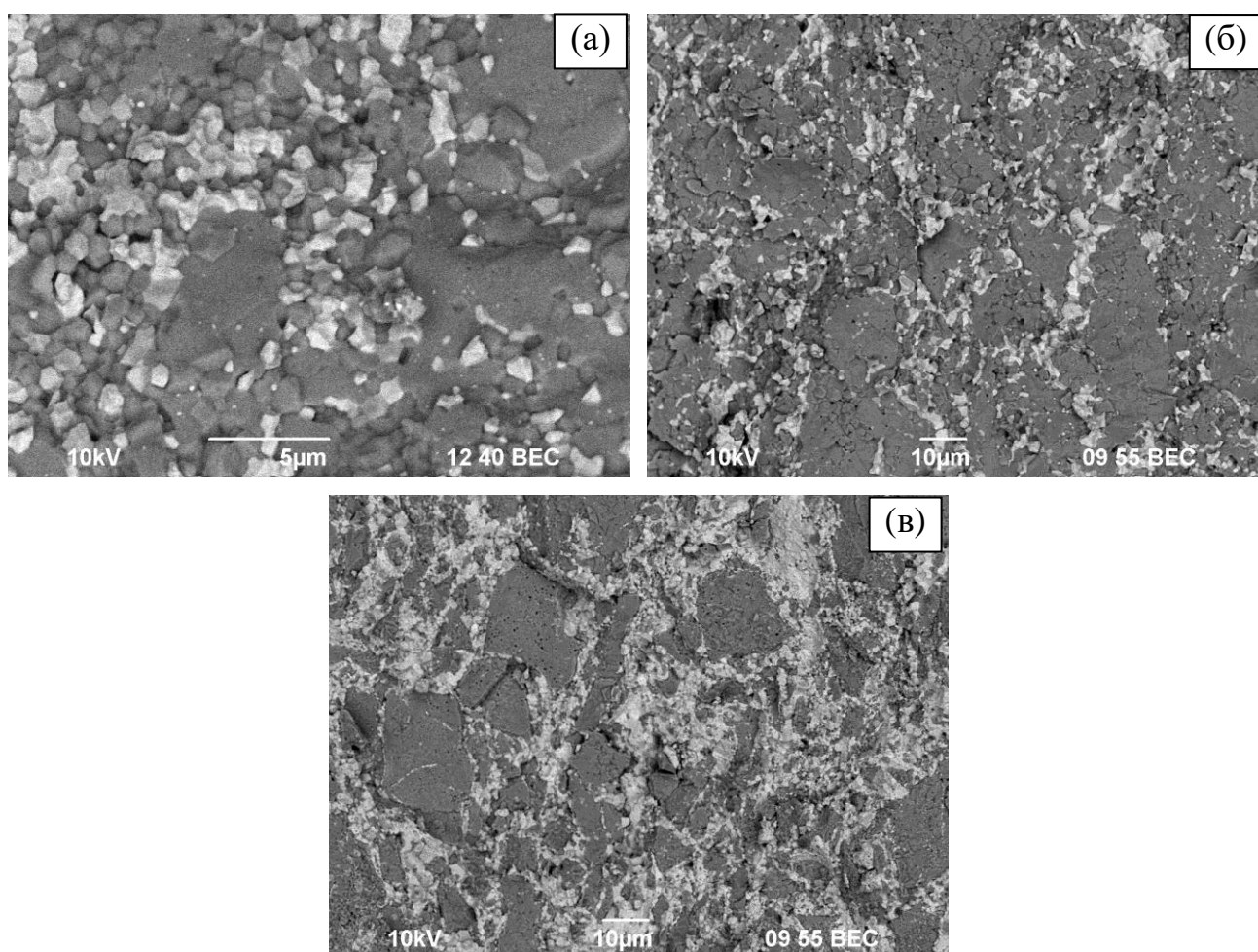


Рисунок 3.22 – Микроструктура композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо на основе порошков, полученных методом соосаждения:  $x = 10$  (а), 20 (б), 40 об.% (в). РЭМ

Микроструктура спеченных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо на основе порошков, полученных перемешиванием (рисунок 3.23), аналогична

микроструктуре керамик, полученных из порошков, синтезированных методом соосаждения. Отличие состоит в характере распределения металлической фазы в объеме спеченных керамических образцов – фаза молибдена распределена неравномерно по фазе граната, а в композите  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 40$  об.% Мо часть молибдена собирается в агломераты размером до  $d = 5$  мкм. Относительная плотность составила  $\rho_{отн} = 97,4$  и  $93,7$  % для композитов с 20 и 40 об.% Мо, соответственно. Таким образом, использование метода осаждения позволяет обеспечить более равномерное распределение молибдена в объеме керамики и более высокую ее плотность (по сравнению с керамиками, изготовленными методом ЭИПС из перемешанных порошков).

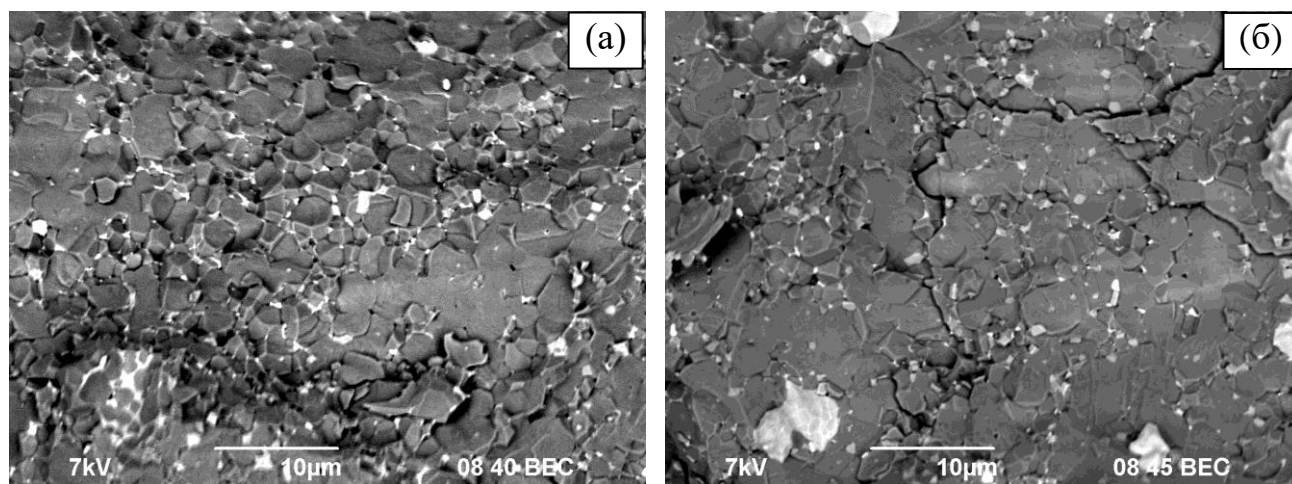


Рисунок 3.23 – Микроструктура спеченных композитов  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо на основе порошков, полученных перемешиванием:  $x = 20$  (а), 40 об.% (б). РЭМ

Относительная плотность полученных композитов близка к теоретической, однако для композитов, полученных перемешиванием исходных порошков, ее значение меньше, чем для композитов, полученных осаждением молибдена на поверхности граната.

Значения микротвердости  $H_V$  и минимальной трещиностойкости  $K_{IC}$  полученных композитов представлены в таблице 3.6. С увеличением содержания молибдена в составе композита (независимо от способа) ожидаемо наблюдалось снижение микротвердости и увеличение трещиностойкости.

Таблица 3.6 – Значения микротвердости  $H_V$  и минимальной трещиностойкости  $K_{IC}$  полученных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо

Содержание Мо, об.%	Способ внесения Мо	$H_V$ , ГПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
10	осаждение	10,8	2,1
20		9,6	2,3
40		9,0	2,5
20	перемешивание	9,5	2,2
40		8,9	2,3

На рисунке 3.24 представлены данные РФА полученных композитов. Наблюдали появление примесной фазы (не более  $(3 \pm 0,5)$  об.%), изоструктурной фазе перовскита  $YAlO_3$  (далее YAP в объеме керамик). Кроме этого, на поверхности спеченных образцов наблюдалось образование небольшого количества карбида молибдена  $Mo_2C$ , который, по-видимому, образуется при взаимодействии графитовой подложки пресс-формы с молибденом. После шлифовки фазы  $Mo_2C$  не наблюдалось.

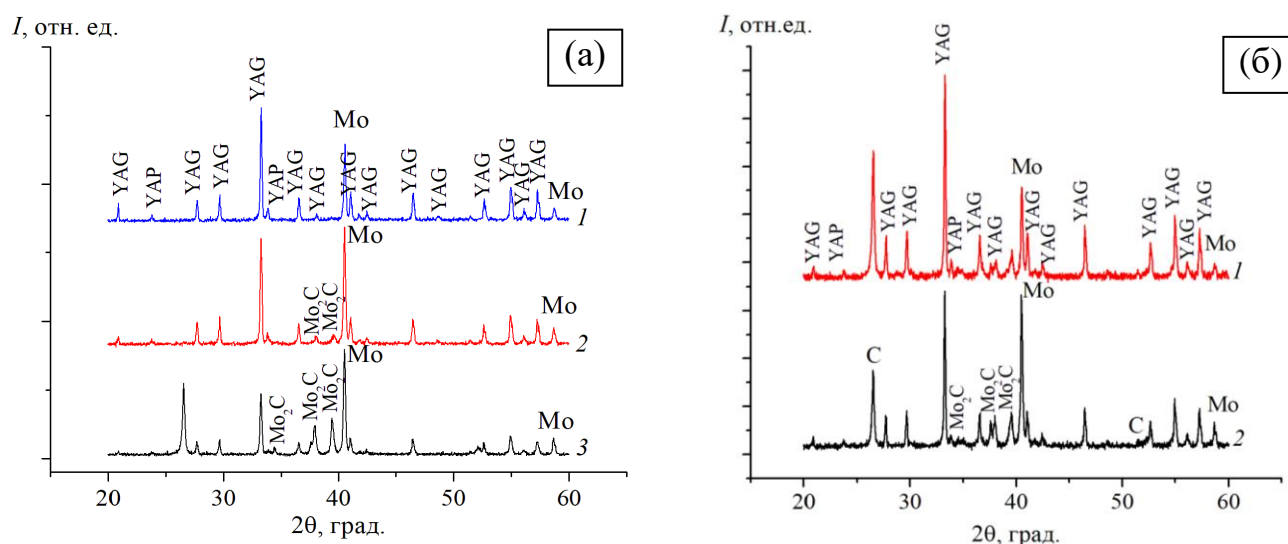


Рисунок 3.24 – Данные РФА для композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% Мо ( $x = 10$  (1), 20 (2), 40 (3)) на основе порошков, полученных методом осаждения (а) и механическим перемешиванием (б)

### 3.1.4 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + W$

Композитные порошки состава  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W, где  $x = 10, 20, 40$ , получали по методике, описанной в п.2.2. В результате синтеза были изготовлены 3 партии порошков (рисунок 3.25а), средняя масса которых составляла 10–15 г (в зависимости от содержания вольфрама).

Данные РФА композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W, где  $x = 10, 20, 40$ , представлены на рисунке 3.26. Из данных РФА видно, что полученные порошки являлись двухфазными. Они представляли собой смесь фазы граната (пр. гр. Ia-3d) и вольфрама (пр. гр. Im-3m).

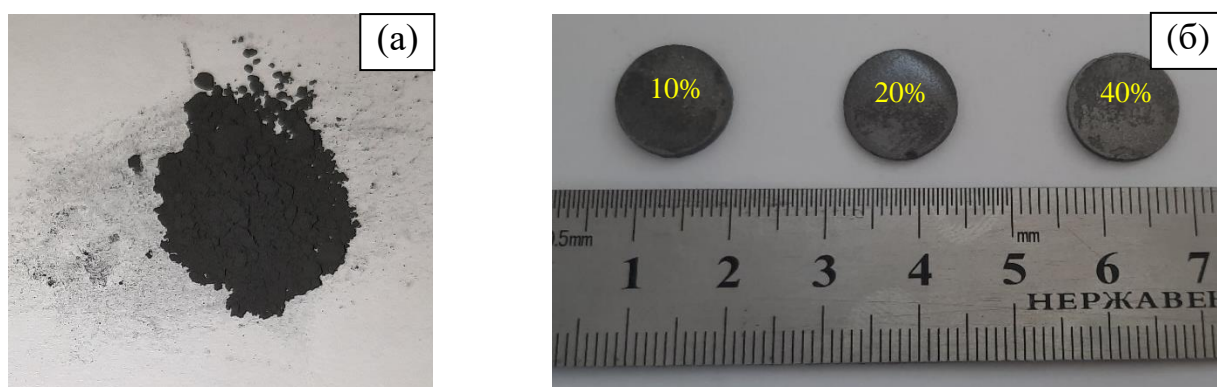


Рисунок 3.25 – Фотографии порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об.% W (а) после восстановительного отжига при 700 °С и керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W (б), полученной методом ЭИПС

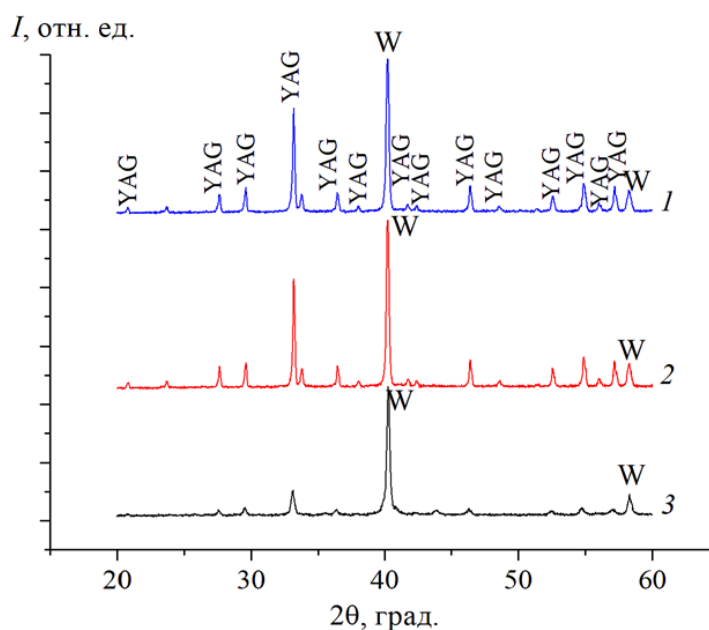


Рисунок 3.26 – Данные РФА. Композитные порошки  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W, где  $x = 10$  (1), 20 (2), 40 (3)

Электронно-микроскопические изображения синтезированных композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W приведены на рисунке 3.27. По данным РЭМ (рисунок 3.27), средний размер частиц граната не превышает 1 мкм. Частицы образуют легко разрушающиеся конгломераты размером до 10 мкм. Средний размер более светлых частиц вольфрама не превышает 1 мкм.

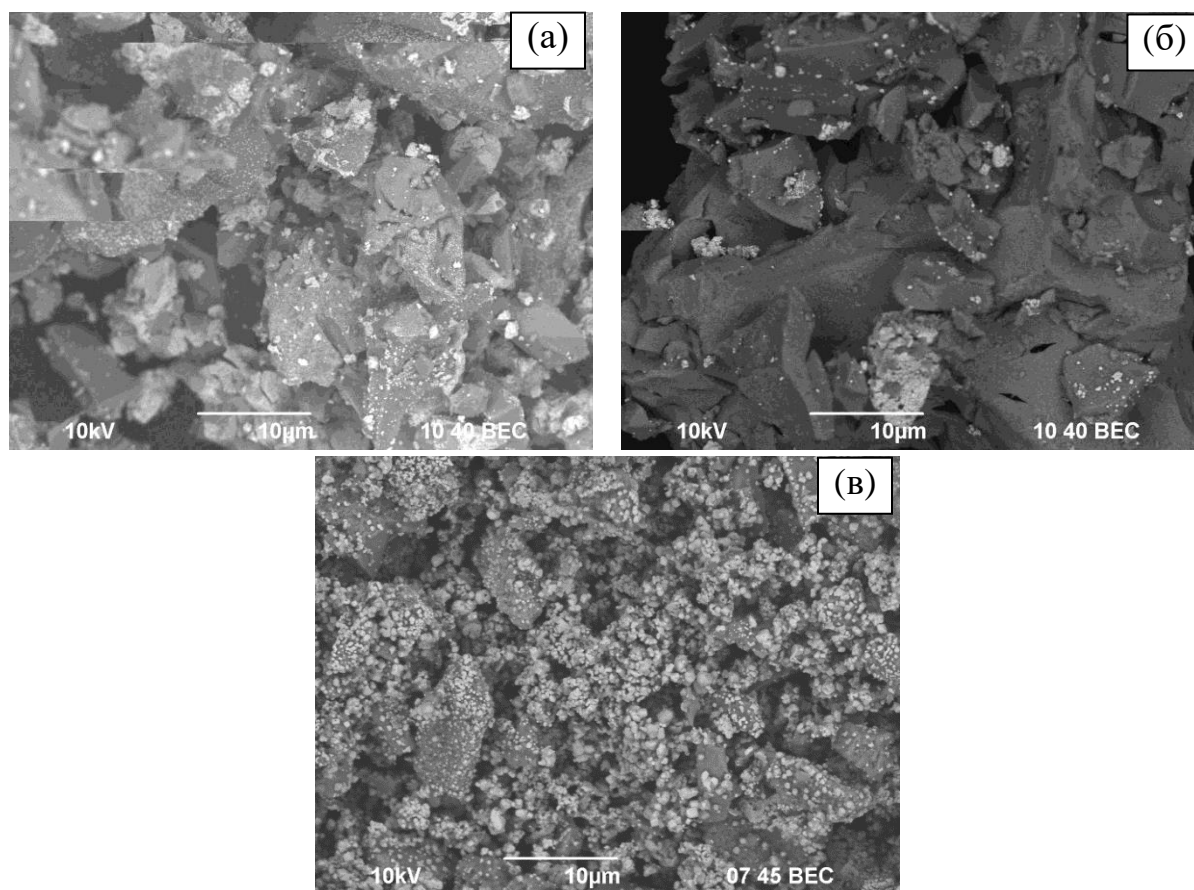


Рисунок 3.27 – Фотографии микроструктуры композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W, где  $x = 10$  (а), 20 (б), 40 (в)

Из синтезированных композитных порошков получили керамику методом ЭИПС в условиях постоянной скорости нагрева. Охлаждение образцов проводилось вместе с установкой. Диаграммы спекания композитов и температурные кривые усадки образцов приведены на рисунке 3.28. Основные параметры спекания и достигнутые относительные плотности полученных композитов приведены в таблице 3.7. Из диаграмм спекания композитов, представленных на рисунках 3.28а, в, г обращает на себя внимание немонотонное изменение давления вакуума, которое отсутствовало при спекании порошков

чистого иттрий-алюминиевого граната. Полученный результат косвенно свидетельствует об окислении фазы вольфрама непосредственно в процессе нагрева.

Как видно из рисунка 3.28, при скорости нагрева  $V_H = 50$  °C/мин интенсивная усадка порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W наблюдалась в интервале температур: от 1160 до 1270 °C для  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об.% W, от 1080 до 1300 °C для  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об.% W, от 1040 до 1200 °C для  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$  об.% W. Максимальная скорость усадки  $S_{max}$  для композитов с 10, 20 и 40 %W составляла  $\sim S_{max} = 0,0056, 0,0033$  и  $0,0021$  мм/с соответственно.

Введение 10 об.% W в состав композита привело к уменьшению температуры начала усадки ( $T_0$ ) от 980–1000 °C (для керамики на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ) до 950–970 °C, а также к уменьшению температуры, соответствующей максимуму скорости усадки  $T_1$ , от 1330–1350 °C до 1150–1170 °C. В тоже время характерные значения температур  $T_0$  и  $T_1$  для композита с 20 об.% W составили 900–920 °C и 1150–1210 °C, соответственно, а для композита с 40 об.% W: 790–810 °C и 1080–1140 °C, соответственно. Температура окончания стадии активной усадки  $T_2$  для композитов с 10, 20 и 40 об.% W – 1270 °C, 1300 °C и 1200 °C, соответственно. Таким образом, увеличение концентрации вольфрама в составе композитов привело к снижению температур начала спекания ( $T_0$ ) и температур ( $T_1$ ), соответствующих максимумам усадки, по сравнению с характерными температурами спекания керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ .

По данным РЭМ (рисунок 3.29), микроструктура спеченных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% W состояла из зерен граната (темная фаза) размером  $d = 1–3$  мкм и вольфрама (светлая фаза) размером  $d = 0,5–1$  мкм. Фаза вольфрама распределена по границам зерен граната и для композитов с 20 и 40 об.% W образует непрерывную сеть. Относительная плотность  $\rho_{отн}$  составила 98,2, 97,6 и 92,4 % для композитов с 10, 20 и 40 об.% W, соответственно. Микротвердость  $H_V$  составила 13,3, 11,9 и 10,6 ГПа для композитов с 10, 20 и 40 об.%, соответственно, минимальная трещиностойкость  $K_{IC}$  для этих материалов составила 1,9, 2,1 и 2,4 МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно.



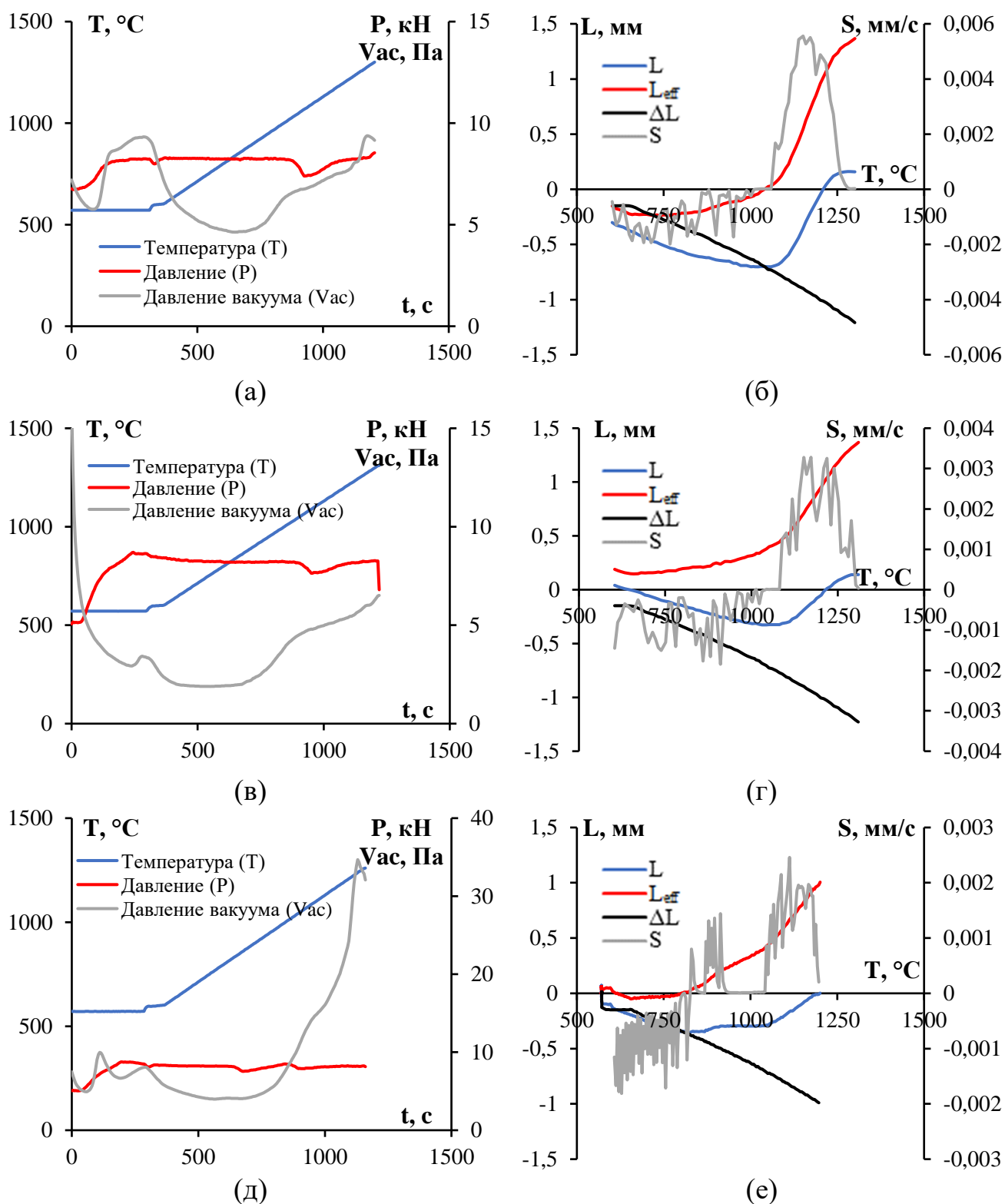


Рисунок 3.28 – Диаграммы спекания (а, в, д) и температурные зависимости (б, г, е) усадки (L) и скорости усадки (S) порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x \text{ об.}\% \text{ W}$ , где  $x = 10$  (а, б), 20 (в, г), 40 (д, е).  $L_{\text{eff}}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы, L – истинная усадка, S – скорость усадки



Таблица 3.7 – Параметры спекания и плотность композитов на основе порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об. % W ( $x = 10, 20, 40$ )

$x$ , об. %	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_n, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$\tau_{\text{выдержки}}, \text{мин}$	$P, \text{МПа}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
10	1315	50	0	70	5,87	98,2
20	1295	50	0	70	6,25	97,6
40	1280	50	0	70	8,15	92,4

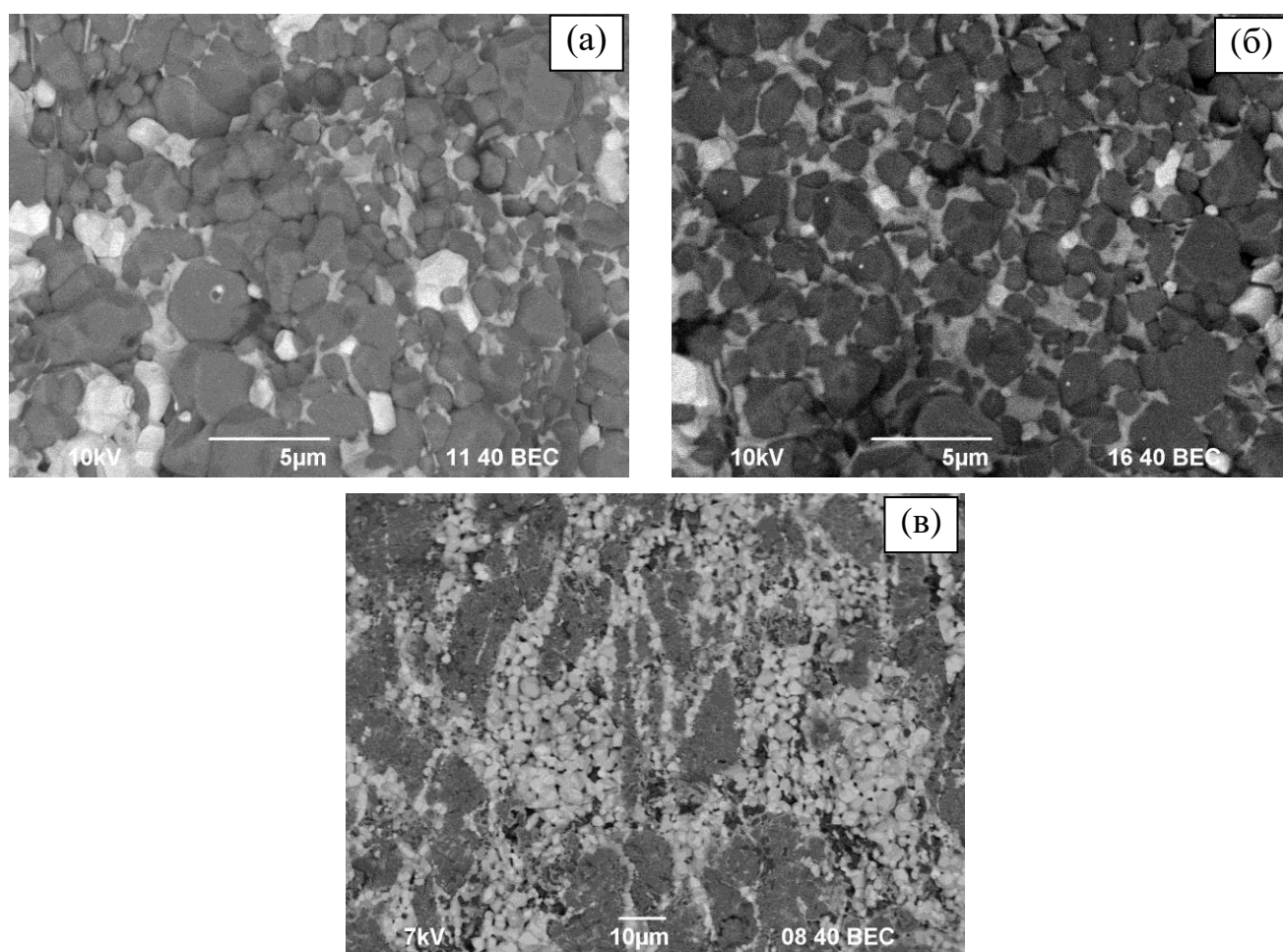


Рисунок 3.29 – Фотографии микроструктуры спеченных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об. % W, где  $x = 10$  (а), 20 (б), 40 (в)

На рисунке 3.30 представлены данные РФА для полученных композитов. На дифрактограммах наблюдается появление примесной фазы (не более  $(3 \pm 0,5)$  об. %), изоструктурной фазе перовскита YAP.

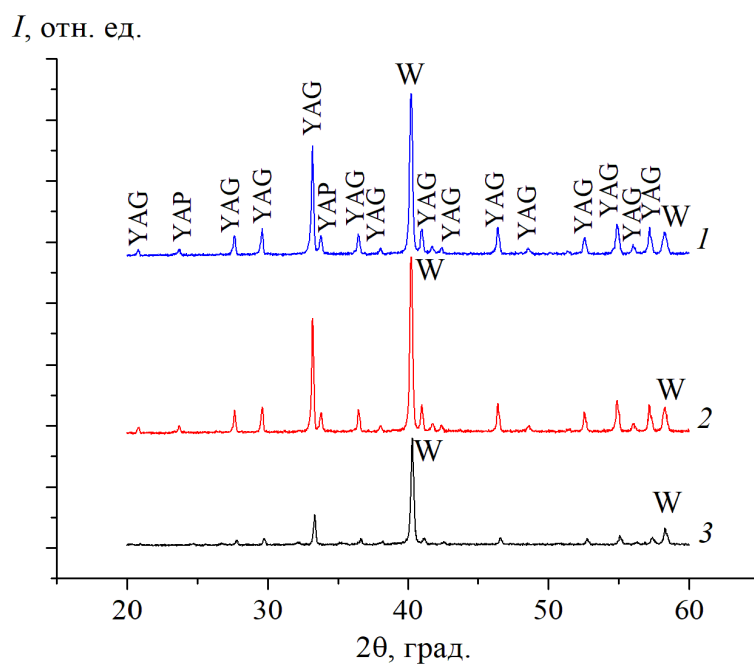


Рисунок 3.30 – Данные РФА. Композиты на основе  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% W, где  $x = 10$  (1), 20 (2), 40 (3)

### 3.1.5 Соединения и керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + MgO$

Композитные порошки состава  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO, где  $x = 5, 10, 20$ , получали по методике, описанной в п.2.2. В результате синтеза были изготовлены 3 партии порошков светло-розового цвета (рисунок 3.31а), средняя масса которых составляла 5 г.

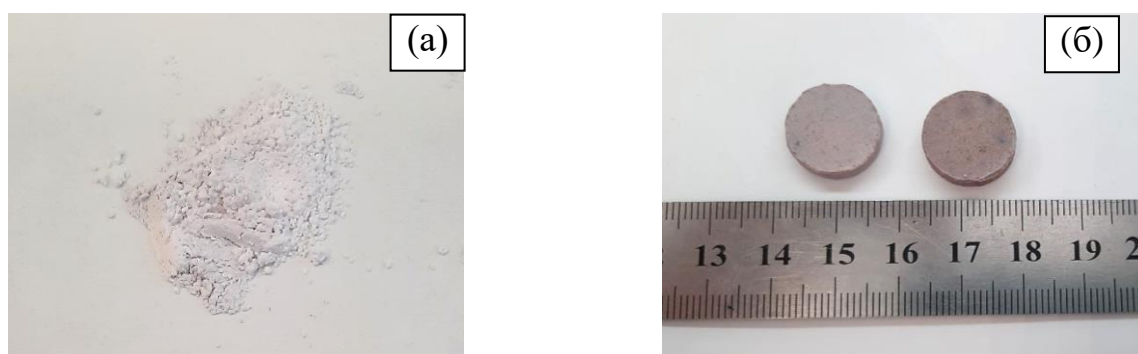


Рисунок 3.31 – Характерные фотографии порошка  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO после отжига при 500 °С (а) и образцов керамики  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO (б), полученной методом ЭИПС

Результаты РФА синтезированных порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO, где  $x = 5, 10, 20$ , представлены на рисунке 3.32. Из данных РФА видно, что

полученные порошки являлись двухфазными. Они представляли собой смесь фазы граната (пр. гр. Ia-3d) и оксида магния (пр. гр. Fm-3m). Примесные фазы в составе порошков по данным РФА – отсутствовали.

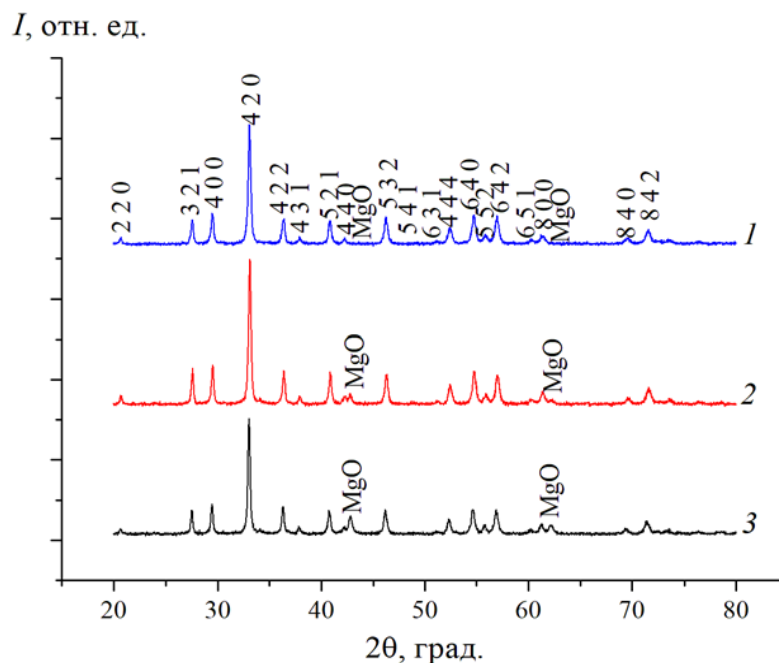


Рисунок 3.32 – Данные РФА. Композитные порошки  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO, где  $x = 5$  (1), 10 (2), 20 (3)

Электронно-микроскопические изображения синтезированных композитных порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO, где  $x = 5, 10, 20$ , приведены на рисунке 3.33. По данным РЭМ (рисунок 3.33), средний размер частиц граната не превышает 1 мкм. Частицы образуют легко разрушающиеся конгломераты размером до 10 мкм, покрытые наноразмерным слоем оксида магния.

Из синтезированных порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + MgO$  получили керамику (рисунок 3.31б) методом ЭИПС в условиях постоянной скорости нагрева. Охлаждение образцов проводилось вместе с установкой. Температурные кривые усадки образцов приведены на рисунке 3.34. Основные параметры спекания и достигнутые относительные плотности полученных композитов приведены в таблице 3.8.

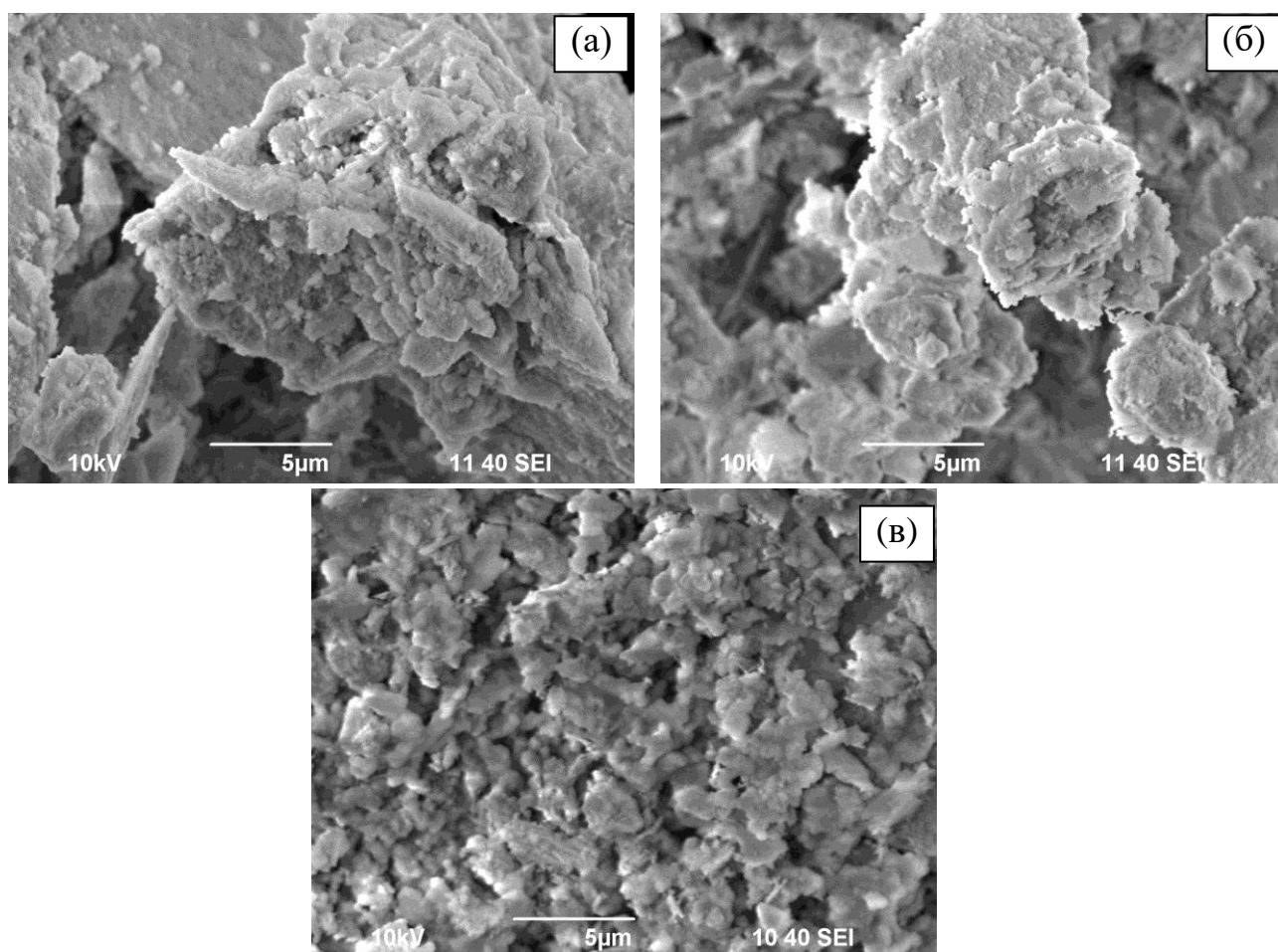
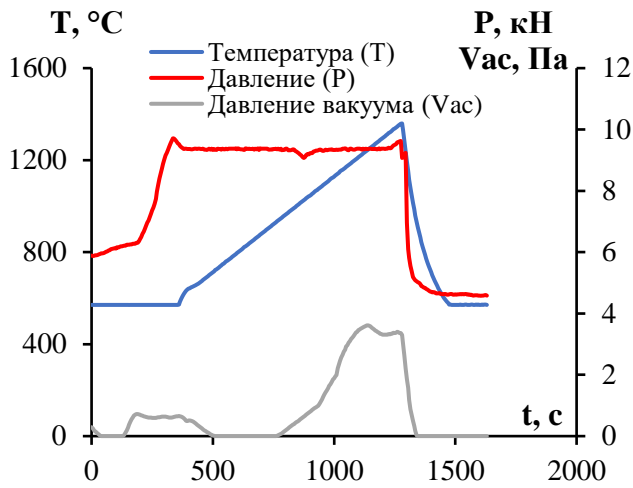


Рисунок 3.33 – РЭМ-изображения композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO, где  $x = 10$  (а), 20 (б), 40 (в)

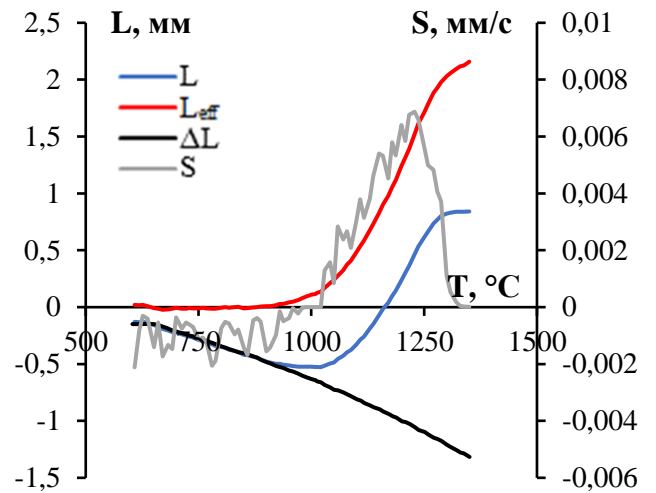
Таблица 3.8 – Параметры спекания и плотность композитов на основе порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO ( $x = 5, 10, 20$ )

$x$ , об.%	$T_{\text{спек}}$ , °C	$V_n$ , °C/мин	$\tau_{\text{выдержки}}$ , мин	$P$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %
5	1360	50	0	80	4,85	105,5
10	1400	50	0	80	4,82	106,4
20	1380	50	0	80	4,67	106,2

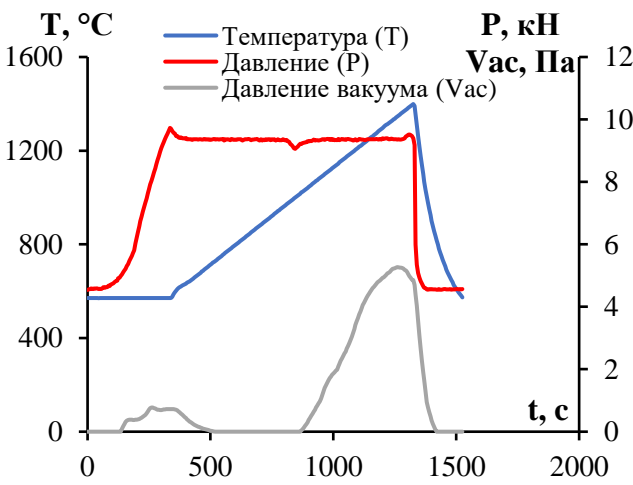
Как видно из рисунка 3.34, при скорости нагрева  $V_n = 50$  °C/мин интенсивная усадка порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO наблюдалась в интервале температур: от  $T = 1020$  °C до  $T = 1330$  °C для  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 5$  об.% MgO, от  $T = 1000$  °C до  $T = 1360$  °C для  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 10$  об.% MgO, и от  $T = 970$  °C до  $T = 1350$  °C для  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 20$  об.% MgO. Максимальная скорость усадки составляла  $\sim S = 0,0069, 0,0105$  и  $0,0108$  мм/с соответственно.



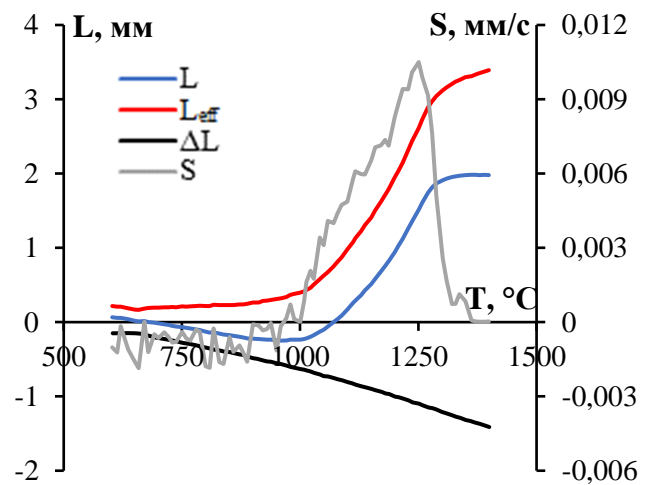
(a)



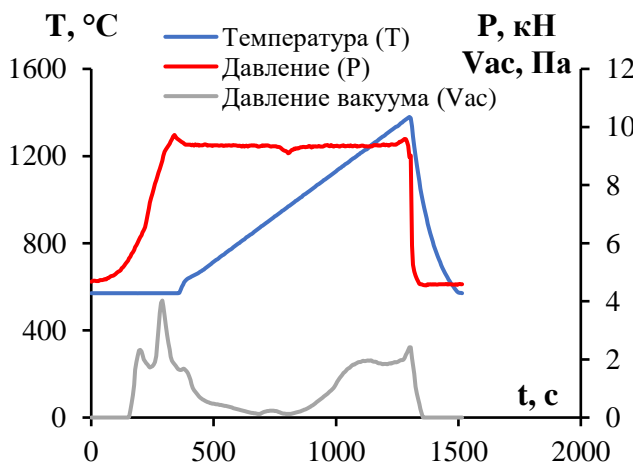
(б)



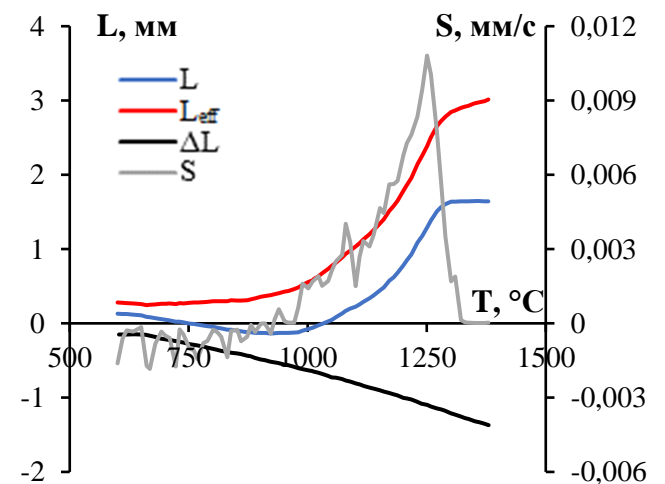
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 3.34 – Диаграммы спекания (а, в, д) и температурные зависимости (б, г, е) усадки ( $L$ ) и скорости усадки ( $S$ ) порошков  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.%  $MgO$ , где  $x = 10$  (а, б), 20 (в, г), 40 (д, е).  $L_{eff}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы,  $L$  – истинная усадка,  $S$  – скорость усадки

Введение 5 об.% MgO в состав композита привело к небольшому увеличению температуры начала усадки ( $T_0$ ) от 980–1000 °С (для керамики на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ) до 1020–1030 °С, а также к уменьшению температуры, соответствующей максимуму скорости усадки  $T_1$  от 1330–1350 °С до 1210–1240 °С. Характерные значения температур  $T_0$  и  $T_1$  для композита с 10 об.% MgO составили 1000–1010 °С и 1230–1260 °С, соответственно, а для композита с 20 об.% MgO: 970–980 °С и 1240–1260 °С, соответственно. Температура окончания стадии активной усадки  $T_2$  для композитов с 5, 10 и 20 об.% MgO – 1330 °С, 1360 °С и 1350 °С, соответственно.

Таким образом, увеличение концентрации оксида магния в составе композитов привело к снижению температур ( $T_1$ ), соответствующих максимумам усадки, и температур окончания стадии активной усадки  $T_2$  по сравнению с характерными температурами спекания керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ .

На рисунке 3.35 представлены данные РФА для полученных композитов. Фазовый состав образцов после спекания изменился: наблюдалось появление фазы шпинели состава  $MgAl_2O_4$  (пр. гр.  $Fd-3m$ ), которая образуется при частичном взаимодействии частиц оксида магния и граната, а также наблюдается переход граната из кубической модификации в тетрагональную.

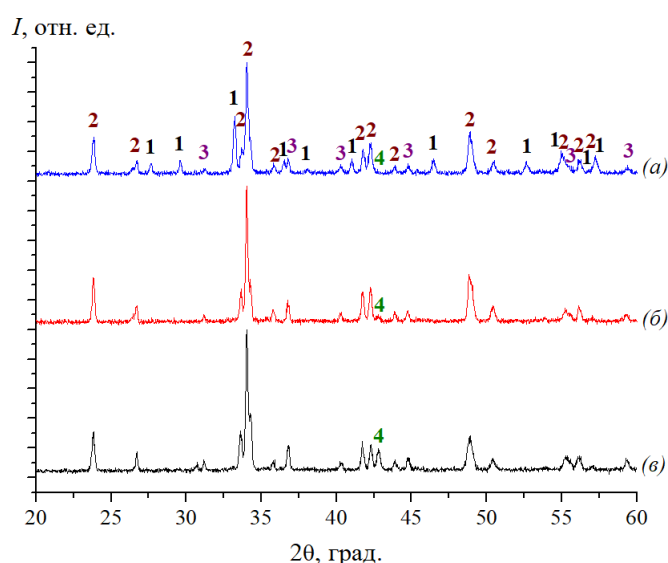


Рисунок 3.35 – Данные РФА. Композиты на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% MgO, где  $x = 5$  (а), 10 (б), 20 (в). (1) – YAG:Nd (куб.), (2) – YAG:Nd (тетр.), (3) –  $MgAl_2O_4$ , (4) – MgO

### 3.1.6 Соединения и керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + SiC$

Композитные порошки состава  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC, где  $x = 10, 20, 30, 40$ , получали по методике, описанной в п.2.2. В результате синтеза были изготовлены 4 партии порошков (рисунок 3.36а), средняя масса которых составляла 10–25 г (в зависимости от содержания карбида кремния).

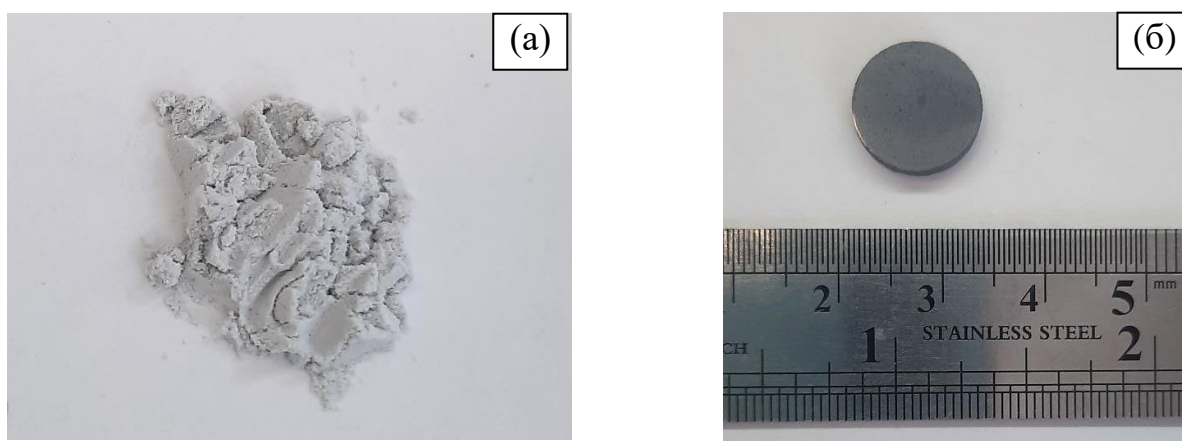


Рисунок 3.36 – Характерные фотографии порошка  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC (а) и керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$  об.% SiC (б), полученной методом ЭИПС

Данные РФА композитных порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC, где  $x = 10, 20, 30, 40$ , представлены на рисунке 3.37. По данным РФА, полученные порошки представляли собой смесь фазы граната (пр. гр. Ia-3d) и карбида кремния модификации  $\alpha$ -SiC (пр. гр. R63mc).

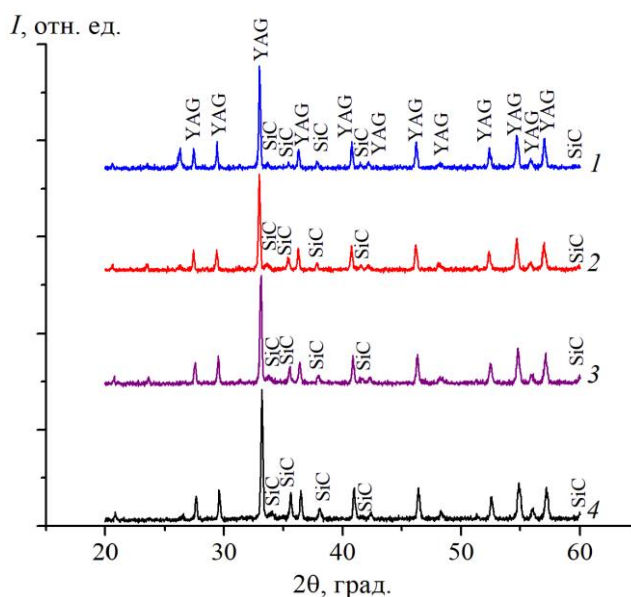
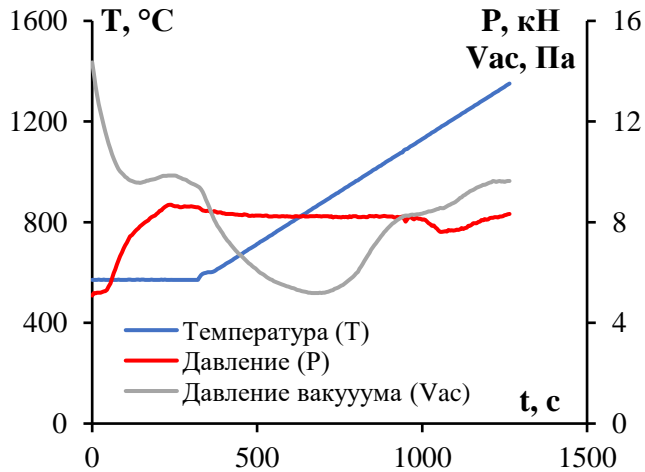


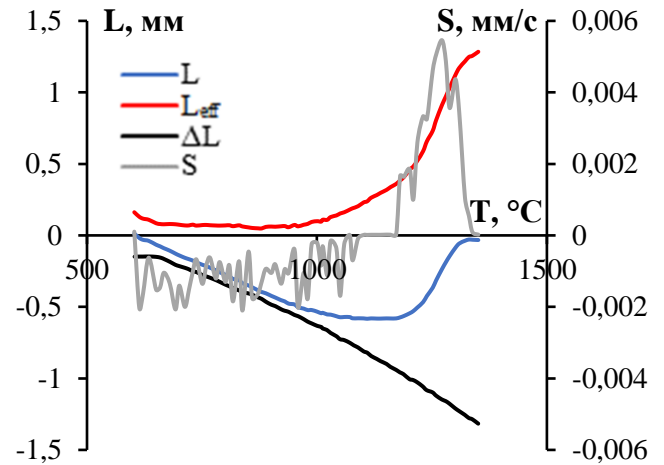
Рисунок 3.37 – Данные РФА. Композитные порошки  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC, где  $x = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4)



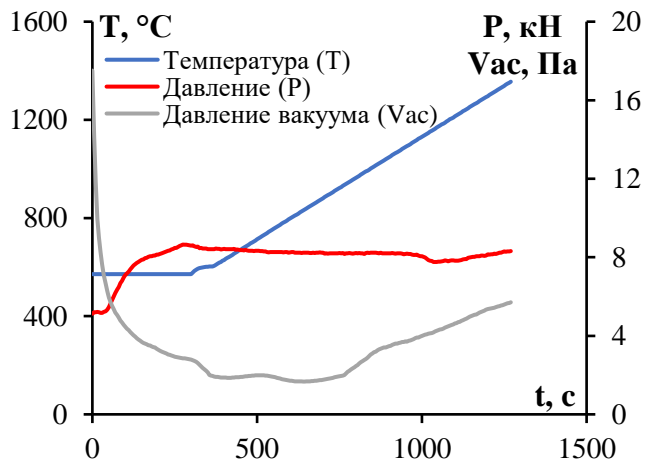
Керамику получили методом ЭИПС в условиях постоянной скорости нагрева. Диаграммы спекания и температурные кривые усадки образцов приведены на рисунке 3.38. Основные параметры спекания и достигнутые относительные плотности полученных керамик приведены в таблице 3.9.



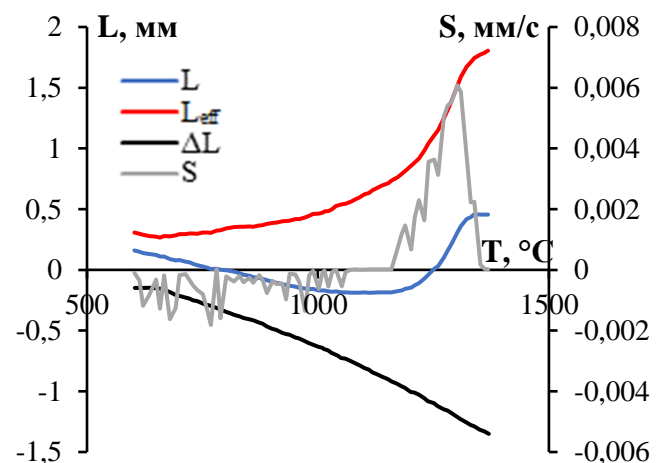
(a)



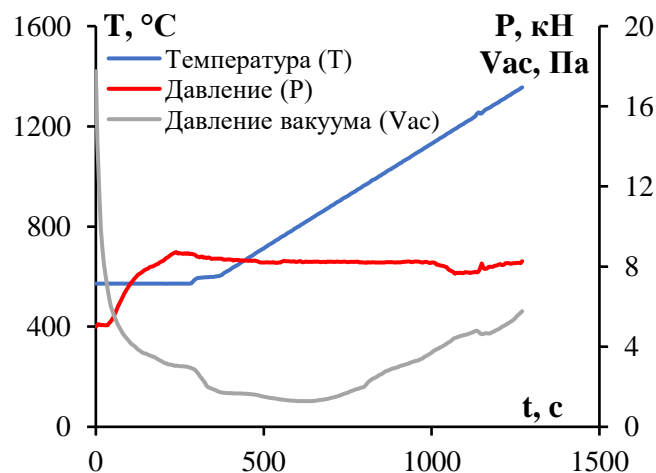
(б)



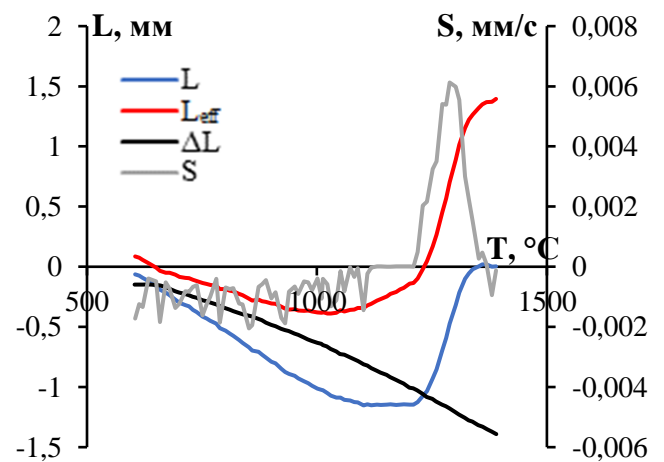
(в)



(г)



(д)



(е)



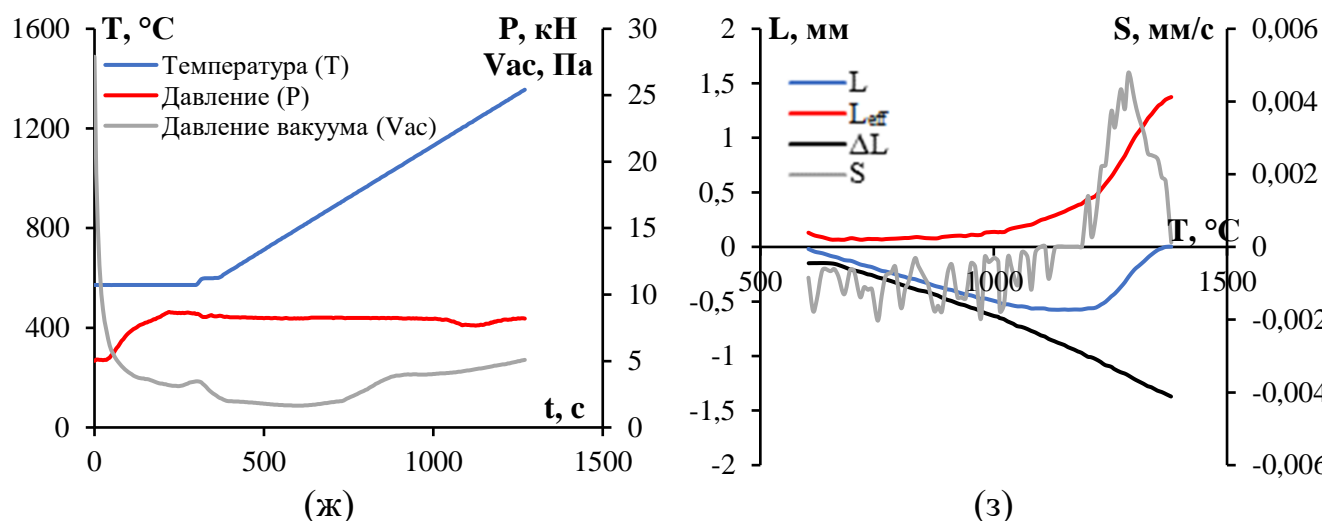


Рисунок 3.38 – Диаграммы спекания (а, в, д, ж) и температурные зависимости (б, г, е, з) усадки ( $L$ ) и скорости усадки ( $S$ ) порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} - x$  об.% SiC, где  $x = 10$  (а, б), 20 (в, г), 30 (д, е), 40 (ж, з).  $L_{eff}$  – экспериментально наблюдаемая усадка,  $\Delta L$  – тепловое расширение кюветы,  $L$  – истинная усадка,  $S$  – скорость усадки

Таблица 3.9 – Параметры спекания и плотность композитов на основе порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC

$x$ , об.%	$T_{спек}$ , °C	$V_n$ , °C/мин	$\tau_{выдержки}$ , мин	$P$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{отн}$ , %
10	1350	50	0	70	4,53	98,1
20	1370	50	0	70	4,46	99,1
30	1390	50	0	70	4,35	98,8
40	1380	50	0	70	4,25	98,4

Как видно из рисунка 3.38, при скорости нагрева  $V_n = 50$  °C/мин интенсивная усадка порошков  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC наблюдалась в интервале температур: от 1170 до 1340 °C для порошков с 10 об.% SiC, от 1160 до 1350 °C – для порошков с 20 об.% SiC, от 1200 до 1380 °C – для порошков с 30 об.% SiC и от 1190 до 1380 °C – для порошков с 40 об.% SiC. Максимальная скорость усадки для керамик с 10, 20, 30 и 40 об.% SiC составляла  $\sim S_{max} = 0,0055, 0,0061, 0,0061$  и  $0,0048$  мм/с, соответственно. Характерные температуры начала  $T_0$  и окончания  $T_2$  усадки, а также температуры  $T_1$ , соответствующие максимуму усадки, приведены в таблице 3.10. Анализ полученных результатов показывает, что введение карбида

кремния в состав композитов привело к снижению температур начала ( $T_0$ ) и окончания ( $T_2$ ) усадки и температур ( $T_1$ ), соответствующих максимумам усадки, по сравнению с характерными температурами спекания керамики  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ .

Таблица 3.10 – Характерные значения температур  $T_0$ ,  $T_1$  и  $T_2$  для композитов  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC

$x$ , об.%	$T_{\text{интенсивной усадки}}$ , °C	$S_{\text{max}}$ , мм/с	$T_0$ , °C	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C
10	1170–1340	0,0055	950–960	1260–1280	1340
20	1160–1350	0,0061	1000–1020	1290–1310	1350
30	1200–1380	0,0061	1030–1050	1290–1300	1380
40	1190–1380	0,0048	1080–1100	1280–1300	1380

На рисунке 3.39 представлены результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры композитов YAG:Nd + SiC.

Как видно из рисунка 3.39, микроструктура спеченных композитов  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC состояла из светло-серых зерен граната размером 1–3 мкм, образующих монофазные области размером до ~10 мкм. Между областями граната располагаются темные частицы карбида кремния размером ~0,5–1 мкм. В структуре спеченных композитов наблюдается остаточная нано- и микропористость. Средний размер пор не превышает 0,1 мкм. В качестве примера на рисунке 3.39г единичные крупные поры указаны желтыми стрелками, а их скопления выделены желтой пунктирной линией.

Относительная плотность  $\rho_{\text{отн}}$  составила 98,1, 99,1, 98,8 и 98,4 % для композитов с 10, 20, 30 и 40 об.% SiC, соответственно. Микротвердость  $H_V$  составила 13,9, 13,9, 14,1 и 14,3 ГПа для композитов с 10, 20, 30 и 40 об.%, соответственно, минимальная трещиностойкость  $K_{IC}$  для этих керамик составила 2,0, 2,3, 2,5 и 2,6 МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно.

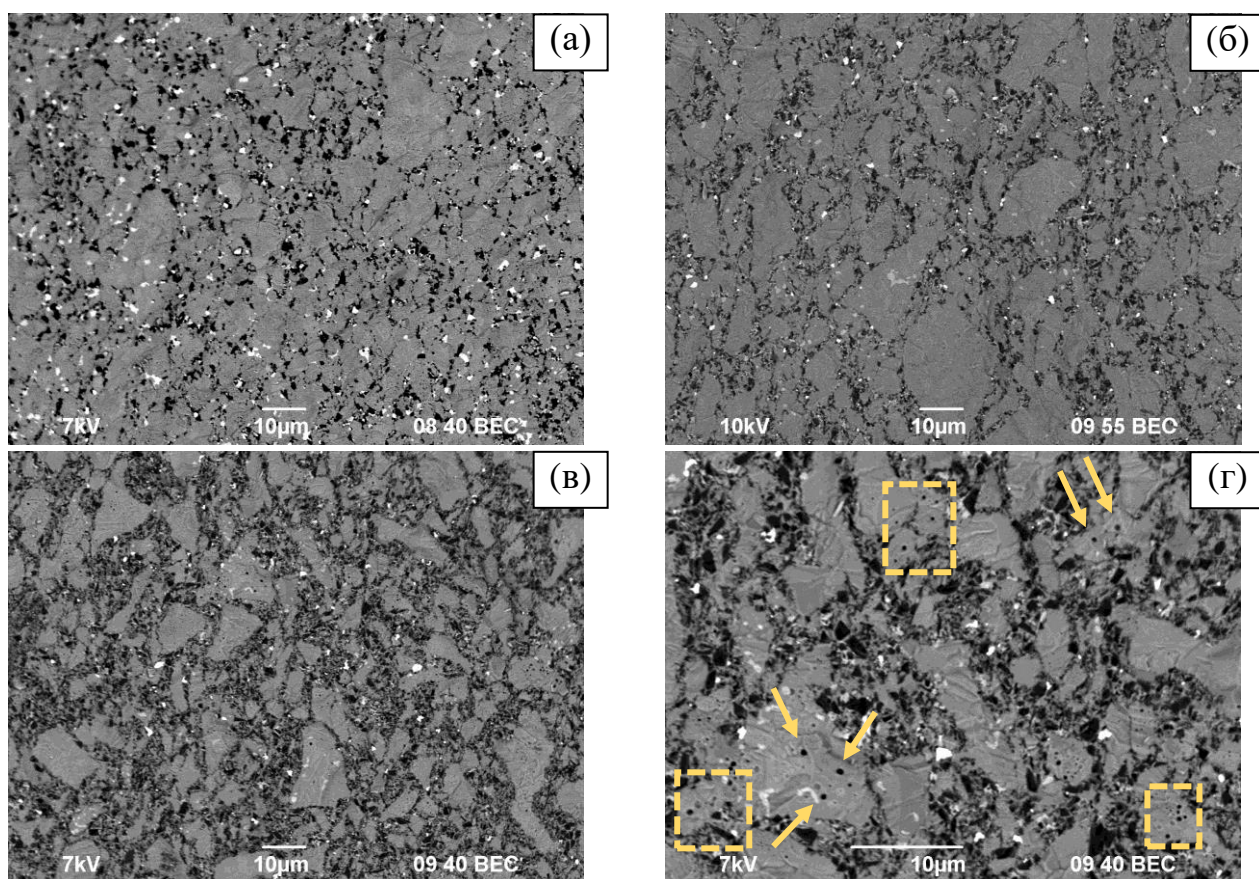


Рисунок 3.39 – Микроструктуры спеченных композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} - x$  об.% SiC, где  $x = 10$  (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г). РЭМ

На рисунке 3.40 представлены данные РФА для полученных композитов. Наблюдали появление примесной фазы (не более  $(3 \pm 0,5)$  об.%), изоструктурной фазе перовскита YAP.

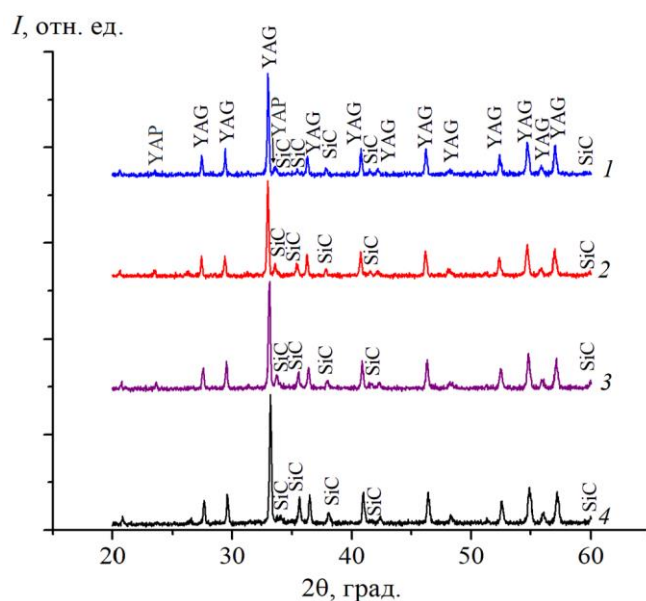


Рисунок 3.40 – Данные РФА. Композиты на основе  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + x$  об.% SiC, где  $x = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4)

### 3.2 Теплофизические свойства керамик и композитов на основе оксида $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната

Керамику  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG:Nd) и композиты  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + x$  об.% Ni (YAG:Nd + Ni),  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + x$  об.% Mo (YAG:Nd + Mo),  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + x$  об.% SiC (YAG:Nd + SiC) были использованы для измерения температуропроводности  $D$  и теплоемкости  $C_p$  и расчета коэффициента теплопроводности  $\lambda$ . Значения теплофизических характеристик ( $D$ ,  $C_p$  и  $\lambda$ ) при 1100 °C приведены в таблице 3.11, а их температурные зависимости – на рисунках 3.41–3.43.

Экспериментальная зависимость  $C_p(T)$  керамики YAG:Nd (рисунок 3.41а) в области низких температур с хорошей точностью соответствует литературным данным [208]. Анализ представленных на рисунках 3.41а и 3.42а зависимостей  $C_p(T)$  показывает, что увеличение содержания Ni и Mo приводит к снижению удельной теплоемкости. Стоит также подчеркнуть, что в керамических композитах с 20 и 40 % Mo снижение  $C_p$  оказывается заметно более существенным, чем этого следовало бы ожидать из данных по температурной зависимости  $C_p(T)$  для композита YAG:Nd + 10 % Mo.

На зависимостях  $C_p(T)$  для композитов YAG:Nd + Ni/Mo в области температур 400–500 °C наблюдается снижение удельной теплоемкости, которого не наблюдается на зависимостях  $C_p(T)$  для YAG:Nd [208], никеля [209] и молибдена [210]. Снижение теплоемкости может быть связано с окислением частиц металлов, входящих в состав порошковых композиций, которые использовались при проведении измерений теплоемкости.

На рисунке 3.43а представлены температурные зависимости удельной теплоемкости композитов YAG:Nd + SiC (для сравнения также приведена зависимость  $C_p(T)$  керамики YAG:Nd). Видно, что  $C_p$  образцов керамических композитов YAG:Nd + SiC оказывается выше  $C_p$  чистого граната, но зависимости  $C_p$  от содержания карбида кремния не наблюдается – зависимости  $C_p(T)$  для всех композитов YAG:Nd + SiC расположены достаточно близко друг к другу.

Таблица 3.11 – Теплофизические характеристики керамик и композитов на основе YAG:Nd

Состав	$C_p$ при 600 °C / 1100 °C (экстраполяция), Дж/(г·К)	$D$ при 1100 °C, мм <sup>2</sup> /с	$\lambda$ при 25 °C, Вт/(м·К)	$\lambda$ при 1100 °C, Вт/(м·К)
YAG:Nd	0,788 ± 0,007 / 0,808	0,929 ± 0,004	6,81	3,49
YAG:Nd + 10 об.% Ni	0,856 ± 0,011 / 0,888	0,865 ± 0,011	6,66 (при 200 °C)	3,76
YAG:Nd + 20 об.% Ni	0,762 ± 0,012 / 0,824	0,978 ± 0,009	7,36 (при 200 °C)	3,93
YAG:Nd + 10 об.% Mo	0,753 ± 0,004 / 0,778	0,887 ± 0,032	9,47	3,60
YAG:Nd + 20 об.% Mo	0,681 ± 0,005 / 0,753	1,629 ± 0,055	11,90	6,97
YAG:Nd + 40 об.% Mo	0,547 ± 0,008 / 0,681	При 400 °C: 2,88 ± 0,011 При 1100 °C: 2,043 (экстраполяция)	13,64	8,80
YAG:Nd + 10 об.% SiC	1,118 ± 0,017 / 1,16	0,823 ± 0,024	7,47	4,32
YAG:Nd + 20 об.% SiC	1,051 ± 0,014 / 1,094	1,005 ± 0,008	8,7	4,93
YAG:Nd + 40 об.% SiC	1,001 ± 0,015 / 1,106	1,382 ± 0,042	11,07	6,50

Экспериментальные зависимости коэффициента температуропроводности ( $D$ ) керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd + Ni/Mo/SiC от температуры нагрева представлены на рисунках (3.41–3.43)б. Зависимости  $D(T)$  имеют монотонно спадающий характер. Увеличение содержания добавки (кроме 10 % SiC) приводит к повышению  $D$  при всех температурах нагрева. В композитах с 10 %Ni и 10 %Mo не наблюдается существенного отличия от граната в  $D$  при повышенных температурах, что, по всей видимости, связано с отсутствием системы замкнутых межфазных границ «YAG:Nd – металл». В композите YAG:Nd + 10 %SiC не наблюдается заметного отличия коэффициента  $D$  от аналогичной величины для чистого граната YAG:Nd. Введение 20 об.% Ni и SiC приводит к незначительному повышению  $D$ . Наибольшее повышение  $D$  наблюдается в композитах с молибденом, что обусловлено формированием замкнутой системы границ YAG/Mo (рисунок 3.42б). В композитах с 40 % Mo/SiC наблюдается дальнейшее повышение  $D$ , подчиняющееся, очевидно, правилу аддитивности – увеличение

содержания высокотемпературопроводящей добавки приводит к общему повышению  $D$  материала.

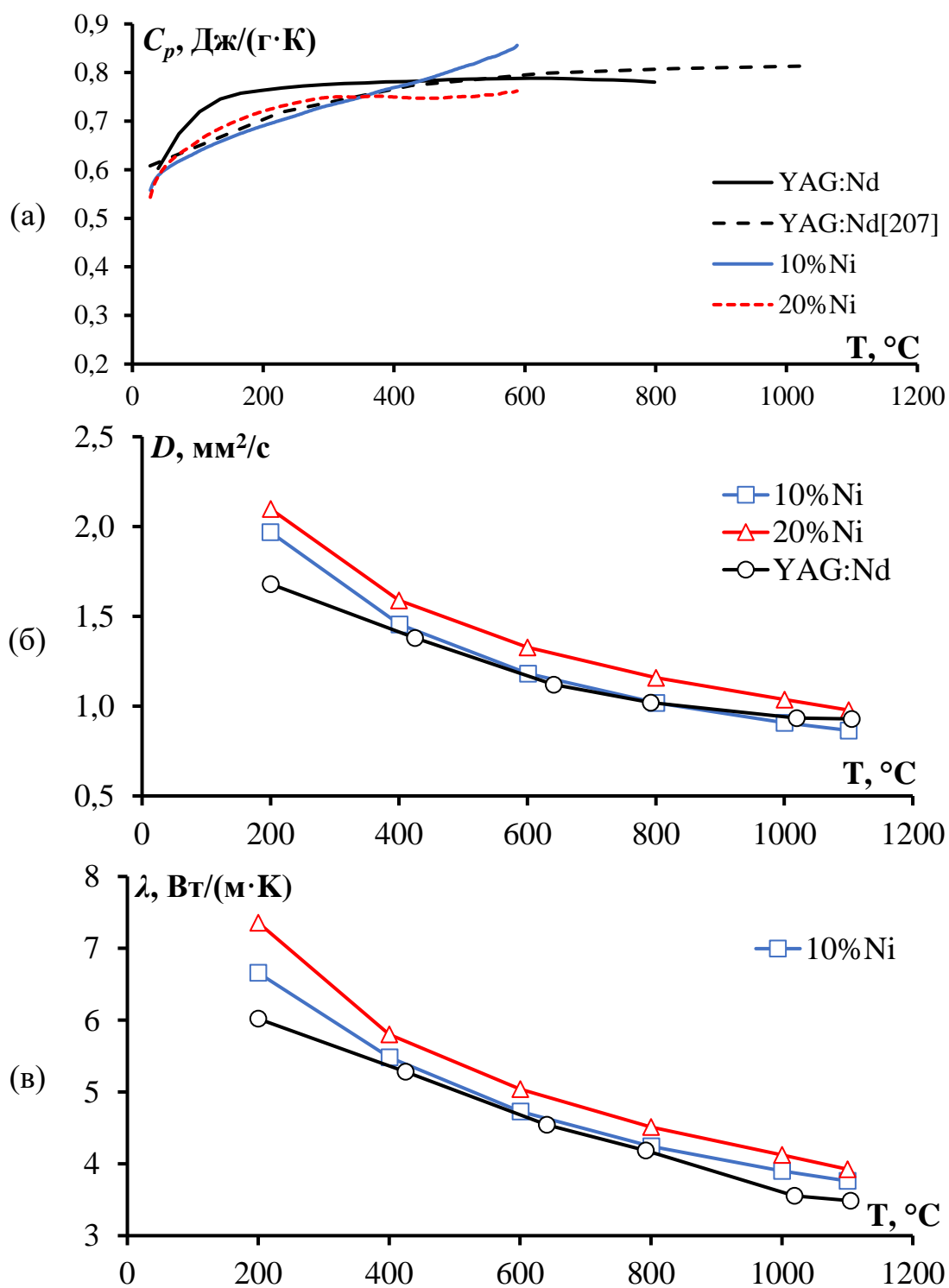


Рисунок 3.41 – Температурные зависимости  $C_p$  (а),  $D$  (б) и  $\lambda$  (в) керамик с различным содержанием Ni

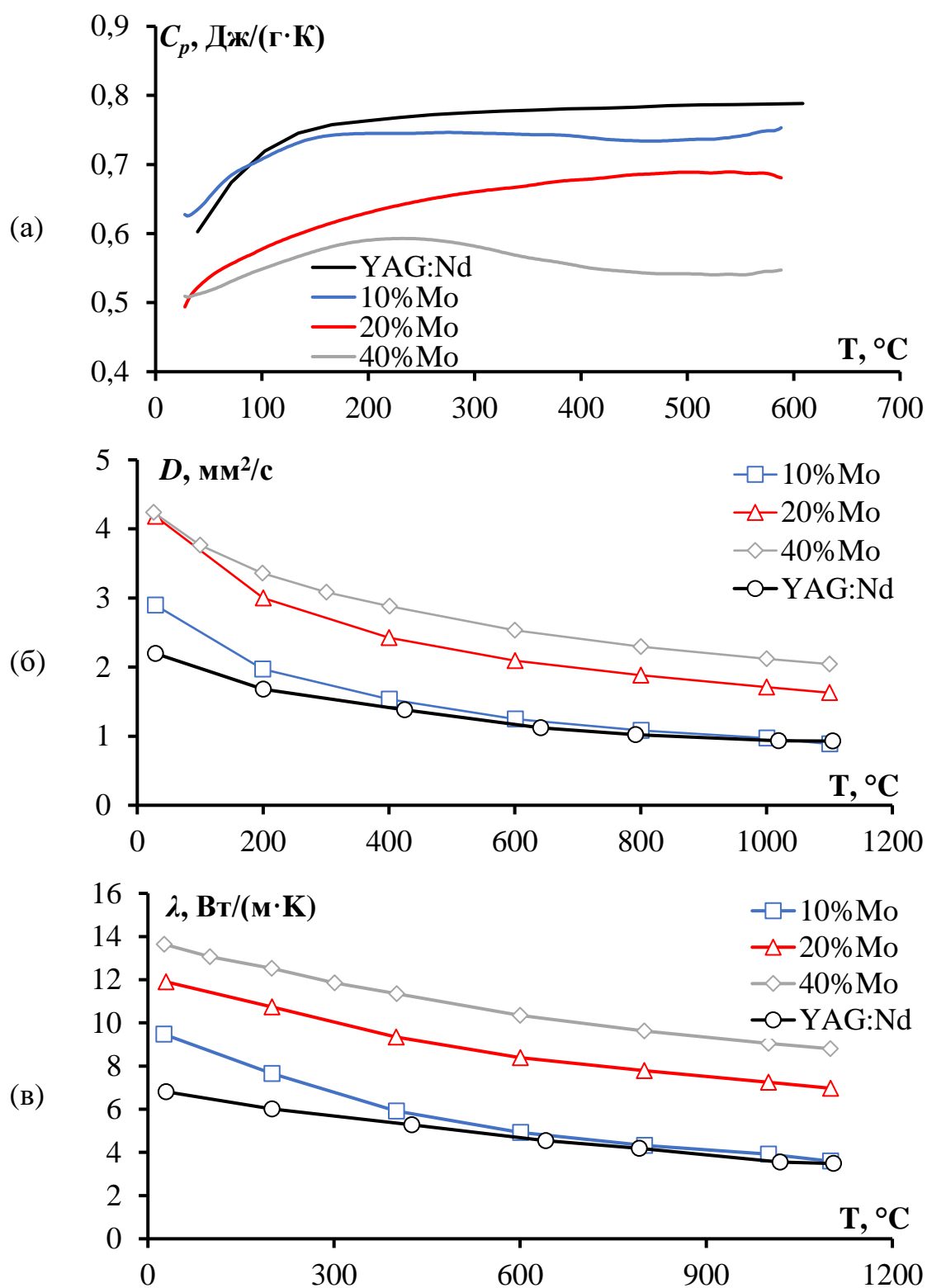
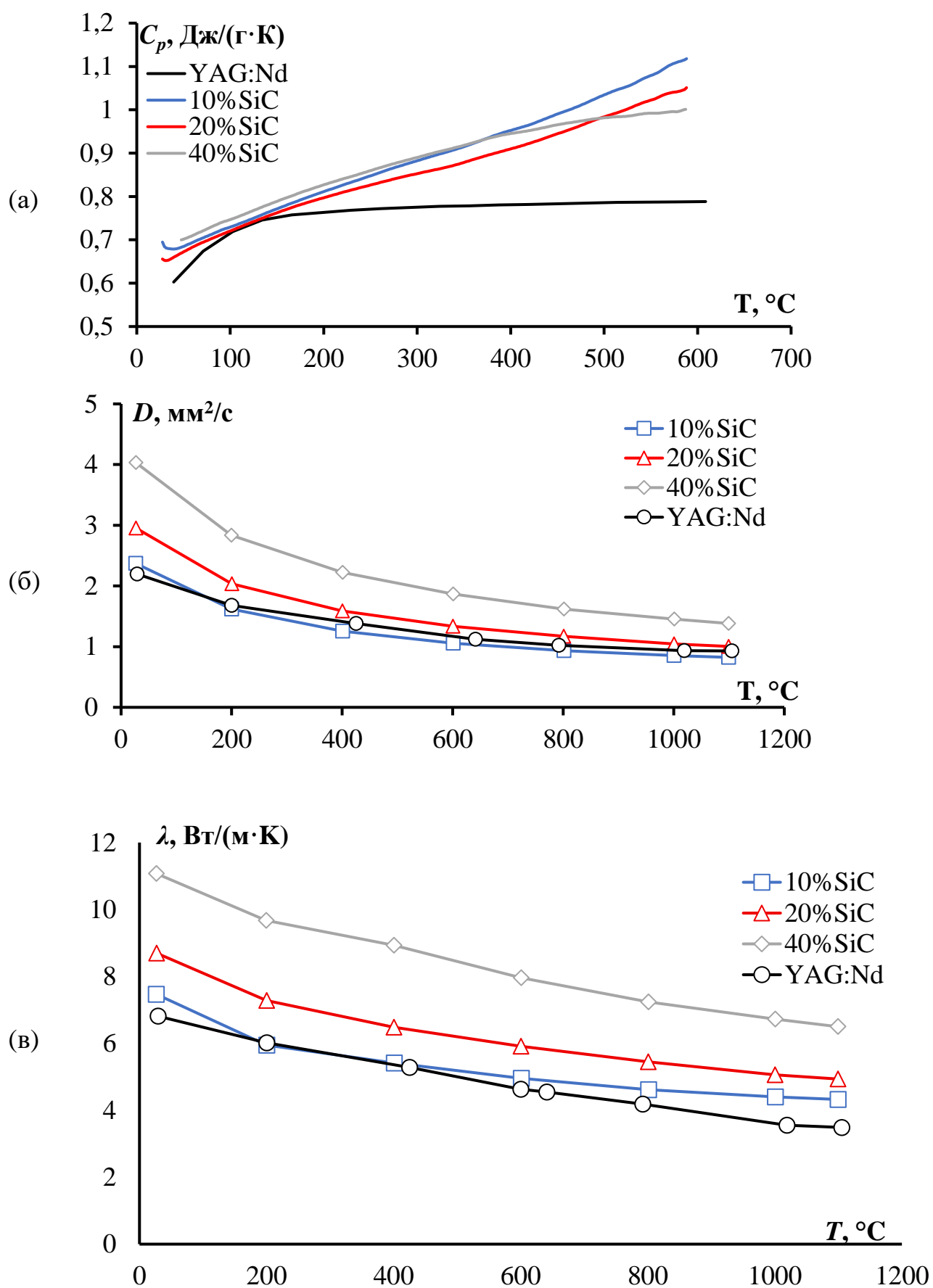


Рисунок 3.42 – Температурные зависимости  $C_p$  (а),  $D$  (б) и  $\lambda$  (в) керамик с различным содержанием Mo





Температурные зависимости коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd + Ni/Mo/SiC, рассчитанного из экспериментальных зависимостей удельной теплоемкости  $C_p(T)$  и коэффициента температуропроводности  $D(T)$ , приведены на рисунках (3.41–3.43)в. Для расчета коэффициента  $\lambda$  проводилась экстраполяция зависимостей  $C_p(T)$  в интервале температур  $T = 600\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  с помощью полинома (степенной функции). Для керамических образцов граната YAG:Nd при нагреве в азоте при температурах  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  были получены значения  $C_p$  равные  $0,608$  и  $0,788\text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ , соответственно. Расхождения в результатах расчетов при температурах более  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и данных, представленных в работе [208], может быть связано с методическими различиями в условиях проведения экспериментов.

Из анализа представленных на рисунках (3.41–3.43)в графиков следует, что  $\lambda$  исследуемых керамик и композитов снижается при увеличении температуры от комнатной до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Расчётный  $\lambda$  мелкозернистой керамики YAG:Nd ( $\sim 3,5\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соизмерим с  $\lambda$  диоксида урана  $\text{UO}_2$  ( $\sim 3,3\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [211]).

Введение добавок ( $\geq 20\text{ об.}\%$ ) позволило увеличить  $\lambda$  граната. Однако наибольшее увеличение  $\lambda$  наблюдается при добавлении молибдена (рисунок 3.42в). Так при добавлении уже  $20\text{ }\%$  молибдена  $\lambda$  керамического граната YAG:Nd увеличивается в 2 раза – до  $\sim 7\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Увеличение содержания молибдена до  $40\text{ }\%$  приводит к росту  $\lambda$  до  $8,8\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При добавлении никеля  $\lambda$  практически не изменяется (рисунок 3.41в). Это может быть обусловлено тем, что при спекании композитов YAG:Nd + Ni не удастся обеспечить равномерное распределение легкоплавкой высокотеплопроводящей фазы (Ni) в объеме керамики. Высокая пластичность Ni и низкая смачиваемость частиц граната никелем приводит, в условиях одновременного воздействия повышенных температур ЭИПС и приложенного давления, к перераспределению частиц Ni в тройные стыки границ зерен. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ с высокой теплопроводностью (в отличие от композитов с Mo, в которых уже при содержании

20 об.% добавки наблюдается формирование непрерывной металлической «сетки»), способных обеспечить высокие теплофизические свойства композитов YAG:Nd + Ni.

В композитах YAG:Nd + SiC значительное увеличение  $\lambda$  наблюдается при введении 40 об.% добавки (рисунок 3.43в), что обусловлено формированием микроструктуры, в которой участки с повышенным содержанием высокотеплопроводящей фазы ( $\alpha$ -SiC) образуют замкнутую систему. Стоит отметить, что увеличение содержания частиц SiC более 30–40 % является не рациональным ввиду того, что формирование микроструктуры с бимодальным распределением зерен по размерам может приводить к возникновению неоднородного распределения внутренних полей напряжений в керамиках и, как следствие, к снижению ее стойкости к термоудару. В случае керамических композитов с повышенным содержанием SiC это может приводить к снижению стойкости характеристик керамических IMF из-за пониженной адгезионной прочности межфазных границ YAG:Nd / SiC, площадь которых будет увеличиваться при повышении содержания карбида кремния.

Обобщая результаты исследований теплофизических свойств исследуемых керамик и композитов, можно сделать вывод, что для обеспечения высоких характеристик теплопроводности керамик на основе YAG:Nd необходимо использовать композиты с содержанием не менее 20 % Mo, причем, за счет выбора оптимальных режимов синтеза и спекания, необходимо обеспечить формирование замкнутой системы межфазных границ «YAG:Nd – молибден». Повышение содержания Mo свыше 20 % может являться нерациональным, поскольку, несмотря на увеличение теплопроводности спеченного материала, будет приводить к снижению в составе композита объемной доли целевой фазы YAG:Nd.

### 3.3 Радиационные испытания керамик и композитов

Итоговым этапом испытаний полученных керамик  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) и композитов  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40$  об.% Mo/SiC (YAG:Nd + Mo/SiC) являлось определение стабильности образцов под воздействием облучения ТМЗИ

ускоренными ионами Ar ( $E = 46$  МэВ) и Хе ( $E = 148$  МэВ) в интервале флюенсов от  $6 \cdot 10^{11}$  до  $1 \cdot 10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>.

### 3.3.1 Керамика YAG:Nd

После облучения ионами Ar аморфизации керамики YAG:Nd не происходит. Качественный фазовый состав после облучения остается неизменным (рисунок 3.44): в составе присутствуют фаза, изоструктурная фазе кубического иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) (PDF 000-0033-0040), и примесная фаза, изоструктурная фазе перовскитоподобного оксида иттрия-алюминия  $YAlO_3$  (YAP) (PDF 000-0033-0041). Содержание примесной фазы YAP не превышает 5 масс. %.

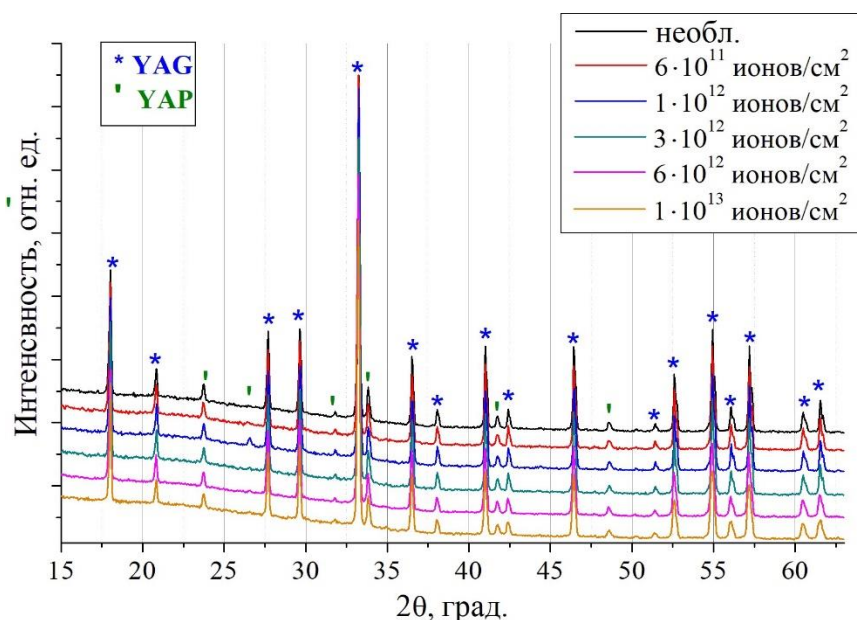


Рисунок 3.44 - Дифрактограммы керамик YAG:Nd после облучения ионами Ar ( $E = 46$  МэВ)

Из рисунка 3.44 видно, что после облучения ионами аргона существенной аморфизации керамики YAG:Nd не происходит. Степень кристалличности снижается примерно на 4–6 % (рисунок 3.45). Расчет степени деформации кристаллической решетки YAG затруднен, поскольку сдвиг пика деформированной фазы мал. Из анализа сдвига дальних отражений (800) деформированной фазы образца YAG:Nd, облученного с флюенсом  $10^{13}$  см<sup>-2</sup>, степень деформации не превышает 0,2 %.

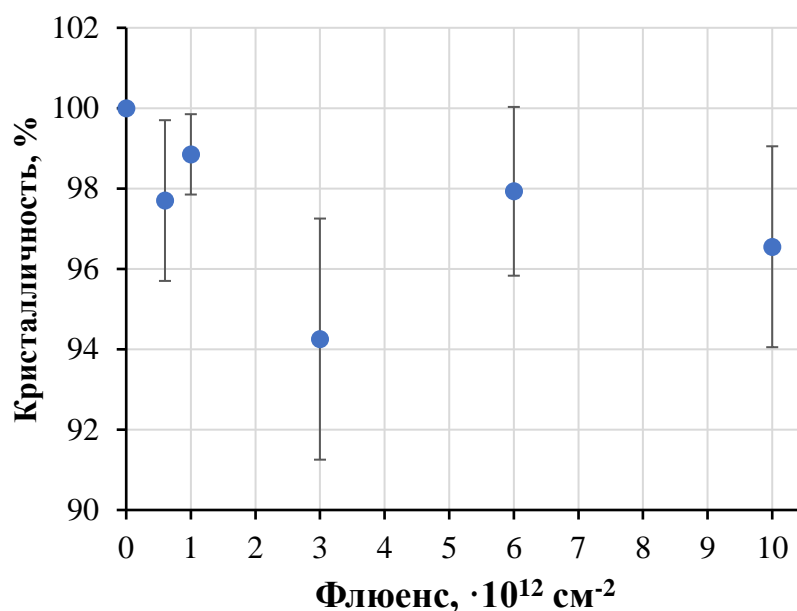


Рисунок 3.45 – Зависимость степени кристалличности керамик YAG:Nd от флюенса ионов Ar

После облучения ионами Хе, керамика YAG:Nd имеет такой же качественный фазовый состав, что и до облучения (рисунок 3.46). В керамиках присутствует две кристаллические фазы: фаза, изоструктурная YAG, и примесная фаза, изоструктурная YAP. Керамики аморфизируются при ионном облучении: с ростом флюенса снижается интенсивность пиков кристаллических фаз, возрастает интенсивность аморфного гало. Аморфизация керамики YAG:Nd начинается уже при облучении ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . При увеличении флюенса ионов наблюдается увеличение объемной доли аморфной фазы, которое проявляется как уменьшение интенсивности и площади под рентгеновскими максимумами в облученных керамиках. Как известно, увеличение угла дифракции (угла падения рентгеновского пучка) сопровождается увеличением глубины проникновения рентгеновского излучения в поверхность образца. Сопоставив каждому рентгеновскому пику на рисунке 3.46 свою характерную глубину проникновения рентгеновского излучения, можно проанализировать характер аморфизации поверхности облученной керамики YAG:Nd. Обычно предполагается, что объемная доля аморфной фазы пропорциональна изменению интенсивности рентгеновского излучения  $I/I_0$ , где  $I_0$  – интенсивность рентгеновского пика для

необлученной керамики. На рисунке 3.47 представлены расчетные зависимости изменения относительной максимальной интенсивности от расчетной глубины проникновения рентгеновского излучения. Видно, что при увеличении глубины интенсивность  $I/I_0$  увеличивается, что качественно свидетельствует об уменьшении доли аморфной фазы на большей глубине.

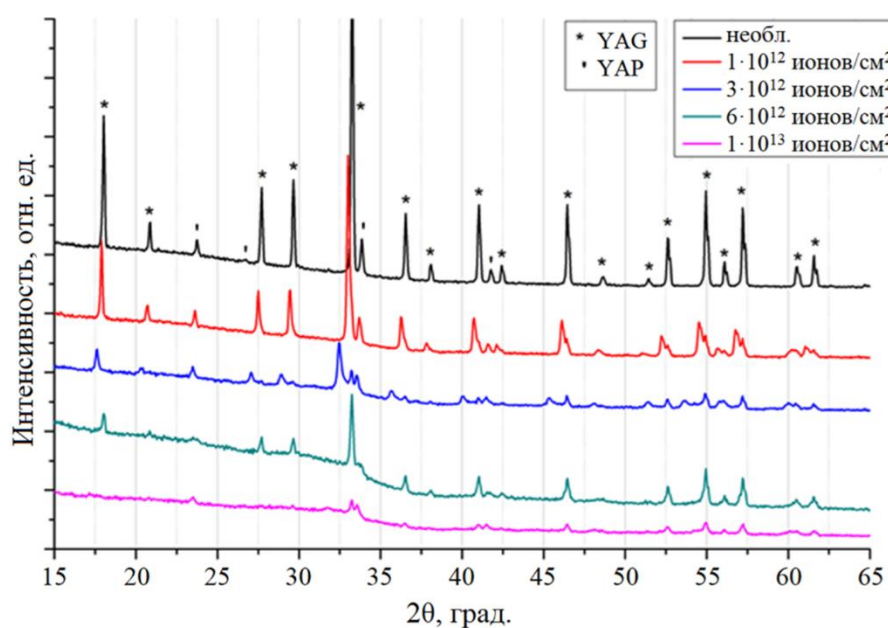


Рисунок 3.46 – Дифрактограммы для образцов керамик YAG:Nd – исходного и облученных ионами Хе с различными флюенсами

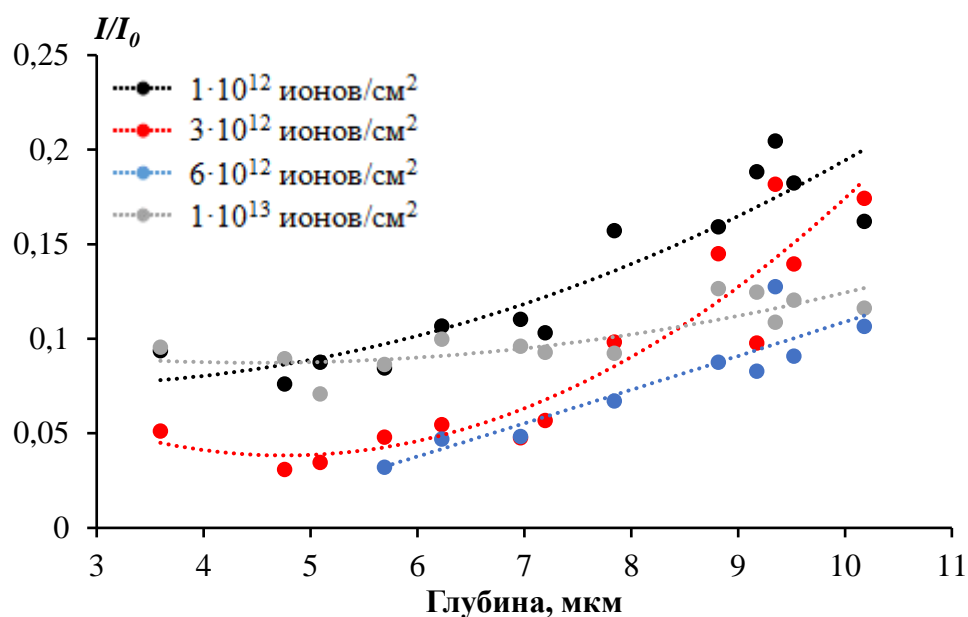


Рисунок 3.47 – Зависимость изменения относительной интенсивности от глубины проникновения рентгеновского излучения. Керамики YAG:Nd после облучения ионами Хе

Важно отметить, что на дифрактограммах облученных керамик (при плотностях потока  $(3-10) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) наблюдается два набора отражений фазы YAG – фаза YAG, параметры решетки которой близки к табличным параметрам (PDF 000-0033-0040) и деформированной фазы YAG, с увеличенными вследствие радиационного разбухания [212–214] параметрами кристаллической решетки.

Интенсивность исходной и деформированной фазы YAG зависит от флюенса. С увеличением флюенса наблюдается дальнейший сдвиг положения дифракционных максимумов YAP и YAG:Nd относительно необлученного недеформированного состояния (рисунок 3.48). Заметно изменение положения пиков исследуемых фаз в сторону меньших углов  $2\theta$ , что связано с увеличением параметра решетки этой фазы от 12,1 до 12,6 Å. Таким образом, облучение приводит к формированию растягивающих внутренних микродеформаций кристаллической решетки граната. Аналогичная картина наблюдается для фазы YAP, но положение пика YAP (121) перестает изменяться после флюенса  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . С увеличением флюенса от  $10^{12}$  до  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  интенсивность пиков YAG:Nd уменьшается. При флюенсе  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  вместо рефлекса (420) деформированной фазы YAG наблюдается протяженное гало. Следовательно, можно сделать вывод, что происходит полная рентгеновская аморфизация деформированной фазы YAG.

Наблюдается постепенное снижение кристалличности исследуемого слоя образца при увеличении флюенса (рисунок 3.49а). Также на рисунке 3.49б представлен график зависимости относительного изменения межплоскостных расстояний YAG (420) и YAP (121) от флюенса при облучении ионами Хе. Этот график может быть использован для оценки степени деформации кристаллической решетки YAG и YAP при облучении. Из рисунка 3.49 видно, что с увеличением флюенса ионов Хе до значения  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , деформация кристаллической решетки YAG почти линейно растет, затем достигает насыщения. В этот момент начинается активная аморфизация фазы YAG в приповерхностном слое. Для фазы YAP насыщение деформации с ростом флюенса наступает почти сразу. Стоит отметить, что степень деформации кристаллической решетки YAG после облучения

ксеноном (до 6 %) значительно превышает степень деформации после облучения аргоном (не более 0,2 %).

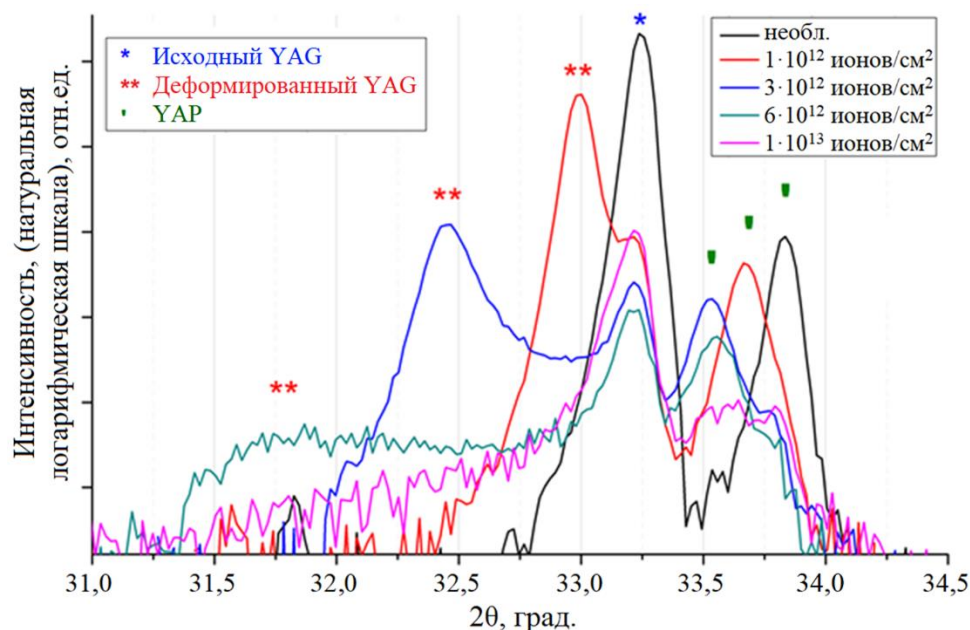


Рисунок 3.48 – Фрагменты дифрактограмм, снятые в окрестности пиков YAG (420) и YAP (121) образцов керамик YAG:Nd. У дифрактограмм вычтен фон и  $\text{CuK}\alpha_2$ -линия. Масштаб интенсивности – натуральный логарифмический

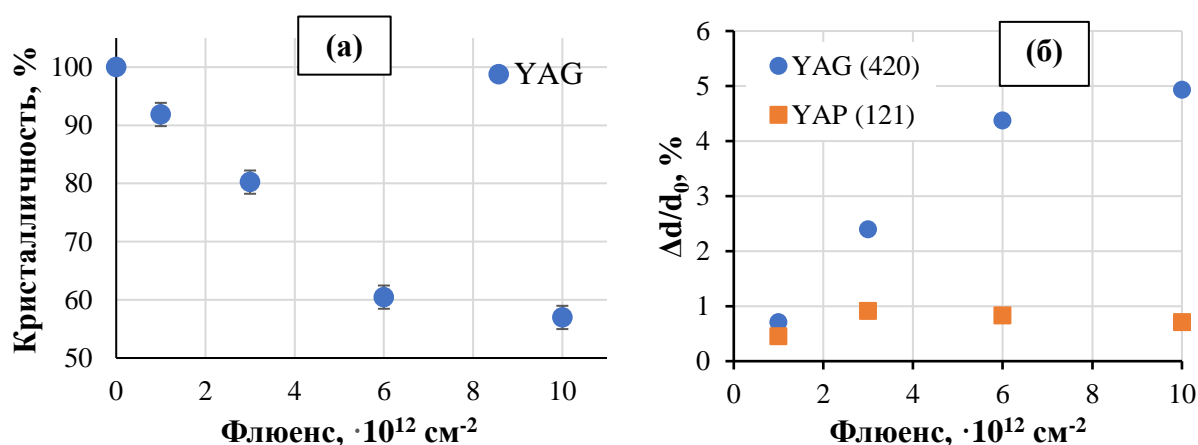


Рисунок 3.49 – Зависимость степени кристалличности (а) и относительное изменение величины межплоскостного расстояния семейств плоскостей (420) и (121) фаз YAG и YAP, соответственно, (б) от флюенса ионов Хе

Для более достоверной интерпретации результатов эксперимента, были проведены дополнительные эксперименты в симметричной геометрии при большем времени экспозиции и меньшем шаге  $\Delta\theta$ . Исследования проводились в диапазоне углов 30–35° и 65–80° для каждого из облученных образцов. В качестве

примера на рис. 6а показано сравнение рентгенодифракционных рефлексов образца YAG:Nd, облученного ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . В симметричной геометрии угол первичного рентгеновского пучка и, как следствие, информационная глубина дифракции изменяются непрерывно. Из рисунка 3.50а видно, что в процессе эксперимента соотношение интенсивности исходных и деформированных фаз изменяется. Это может говорить о сложной слоистой структуре в приповерхностном слое образца. На рисунке 3.50б приведены оценочные значения информационной глубины дифракции  $G$  для разных угловых диапазонов (см. также [215]). Видно, что при информационной глубине анализа  $\sim 6$  мкм отношение интенсивности деформированной фазы YAG к интенсивности исходной фазы составляет  $\sim 2:1$ . При информационной глубине анализа 12 мкм соотношение интенсивностей деформированной и исходной фаз приближается к 1:1. Это говорит о том, что фаза деформированного YAG локализована в приповерхностном слое толщиной  $\sim 6,5$  мкм и явно формируется вследствие облучения ионами ксенона.

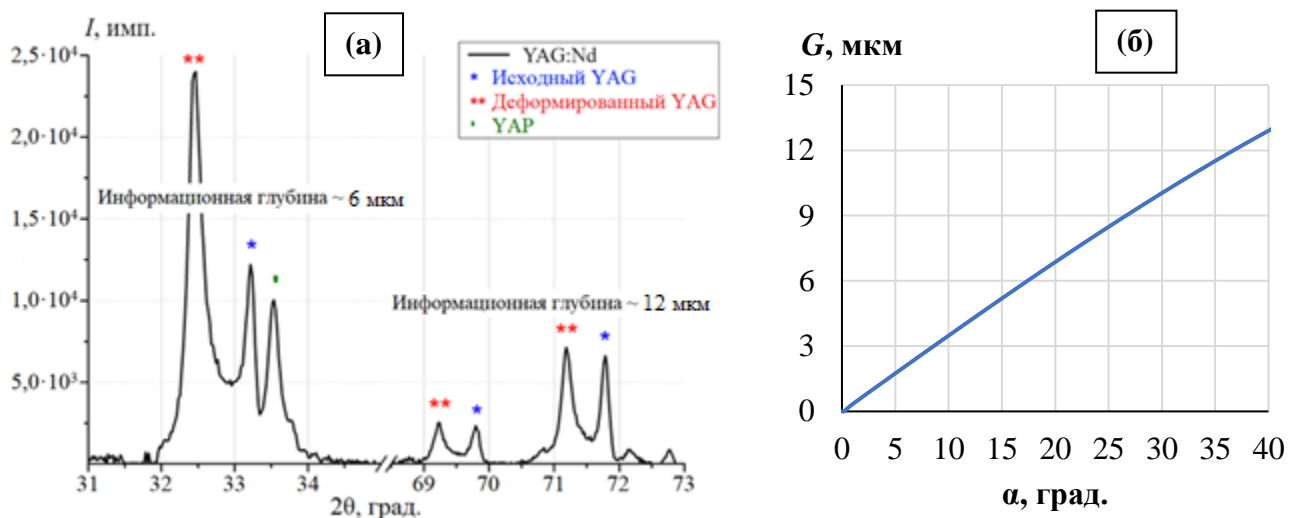


Рисунок 3.50 – Результаты рентгеновских исследований строения облученного поверхностного слоя керамики YAG:Nd в симметричной геометрии: (а)  $\theta/2\theta$ -скан образца YAG:Nd, облученного ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , для двух диапазонов углов с временем выдержки 3 с в одном угловом положении; (б) зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения  $G$  от угла падения для керамики YAG:Nd [215]



Критический флюенс для керамики YAG:Nd при облучении ксеноном был рассчитан из зависимости относительной интенсивности пика YAG (420) от величины ионного флюенса (рисунок 3.51а). Расчетная величина критического флюенса, определенная путем линейной интерполяции зависимости  $I/I_0$ –Флюенс в логарифмических координатах (рисунок 3.51б), составила  $6,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Эта величина критического флюенса соответствует 0,03 дпа (рассчитано в программном комплексе SRIM [216]).

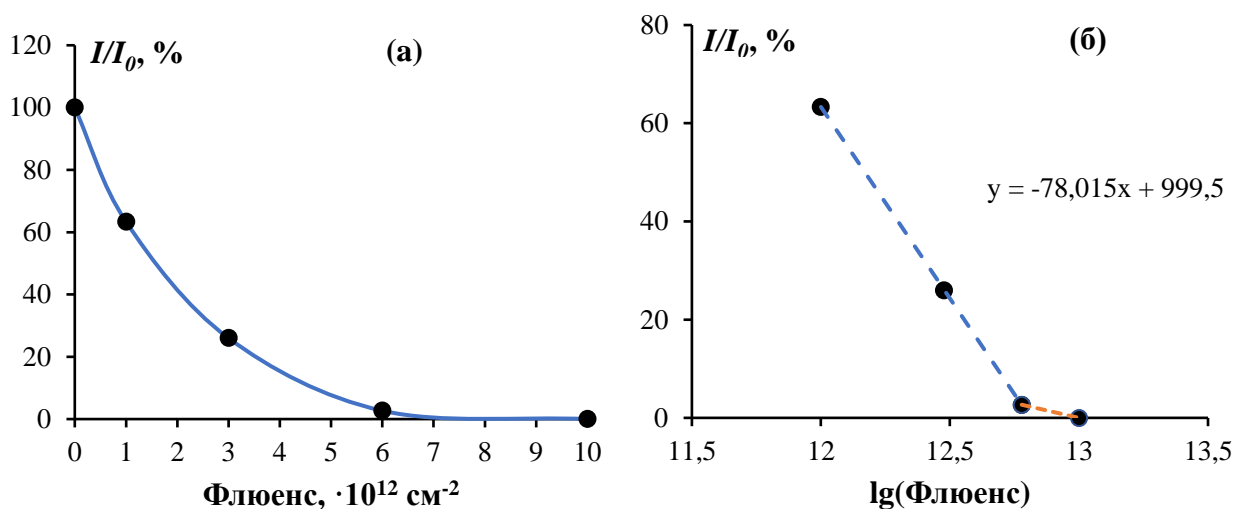


Рисунок 3.51 – Зависимость относительной интенсивности пика YAG (420) от флюенса в обычных (а) и логарифмических координатах (б).  $I_0$  - интенсивность необлученного образца

Микроструктура керамики после облучения ионами Ag не изменяется; параметры микроструктуры облученной керамики аналогичны параметрам микроструктуры исходной керамики (рисунок 3.52б). Заметного увеличения размеров или объемной доли пор после облучения не наблюдается.

Микроструктура керамических образцов после облучения ионами Хе приведена на рисунок 3.52 (в-е). На поверхности изломов образцов после облучения ионами Хе с флюенсом  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 3.52в) и  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 3.52г) наблюдается более темный слой частично аморфизированного материала. После облучения ксеноном с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  толщина частично аморфизированного слоя достигает  $\sim 5\text{-}7 \text{ мкм}$ . При приготовлении изломов образцов после облучения с большим флюенсом хрупкий аморфизированный слой

легко разрушается и откалывается с поверхности образцов (рисунок 3.52д). Ввиду того, что поверхностный слой по всей глубине представляет собой сложную композицию аморфной фазы, деформированной фазы и недеформированной фазы, то наблюдаемый на рисунке 3.52 темный поверхностный слой содержит повышенную объемную долю аморфной фазы, но не является полностью аморфизированным.

Для контроля характера изменения механических свойств поверхностного слоя керамики после облучения проводили измерения микротвердости при различных нагрузках. За счет увеличения приложенной нагрузки повышали глубину проникновения индентора в поверхностные слои керамики (рисунок 3.53а,в). Таким образом, при малых нагрузках микротвердость керамики больше характеризует состояние приповерхностных слоев, а при больших нагрузках – состояние заглубленных слоев необлученного материала.

После облучения аргоном микротвердость керамики незначительно растет с увеличением флюенса (рисунок 3.53б). Микротвердость поверхностных слоев, измеренная при малых нагрузках, оказалась выше, чем микротвердость центральных слоев керамики, измеренная при высоких нагрузках. После облучения Ar с флюенсом  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  микротвердость поверхностных слоев снизилась (рисунок 3.53б).

После облучения ксеноном зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки изменяется – из рисунка 3.53г видно, что микротвердость поверхностного слоя оказывается меньше, чем микротвердость заглубленных слоев керамического образца. Это связано с большой плотностью радиационных дефектов и наличием участков аморфной фазы на поверхности облученной керамики. Микротвердость  $H_V$  поверхностного слоя керамики уменьшается при увеличении флюенса (рисунок 3.53г). Стоит отметить, что  $H_V$  керамик, облученных ксеноном с флюенсами  $1 \cdot 10^{12}$  и  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , практически не отличается от микротвердости необлученной керамики, в то время как,  $H_V$  керамики, облученной флюенсом  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  снижается примерно в 1,5 раза.

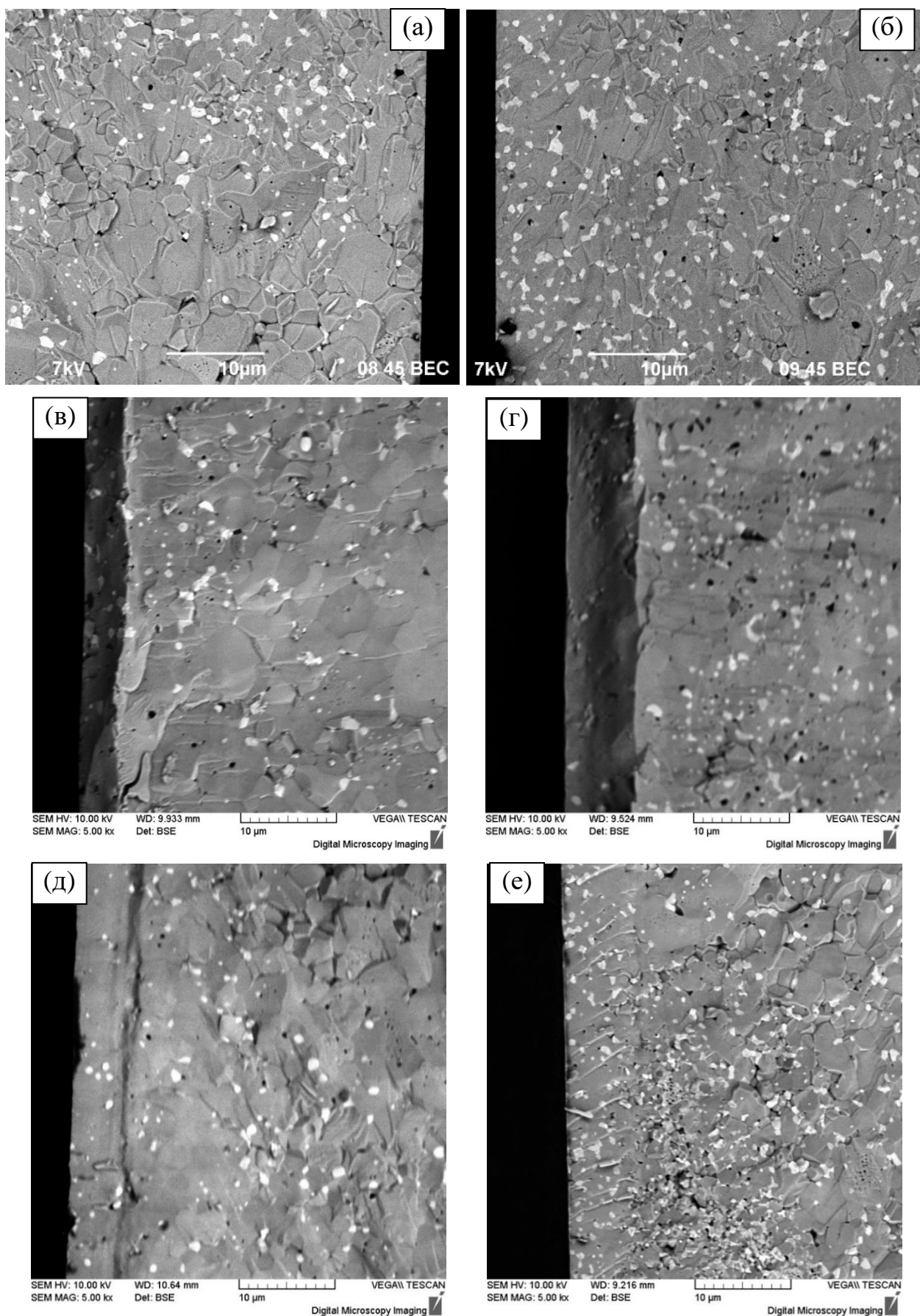


Рисунок 3.52 – Микроструктура керамик YAG:Nd: излом образца до облучения (а) и после облучения ионами Ar с флюенсом  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б) и Xe с флюенсами  $10^{12}$  (в),  $3 \cdot 10^{12}$  (г),  $6 \cdot 10^{12}$  (д),  $10^{13}$  (е)  $\text{см}^{-2}$ . РЭМ

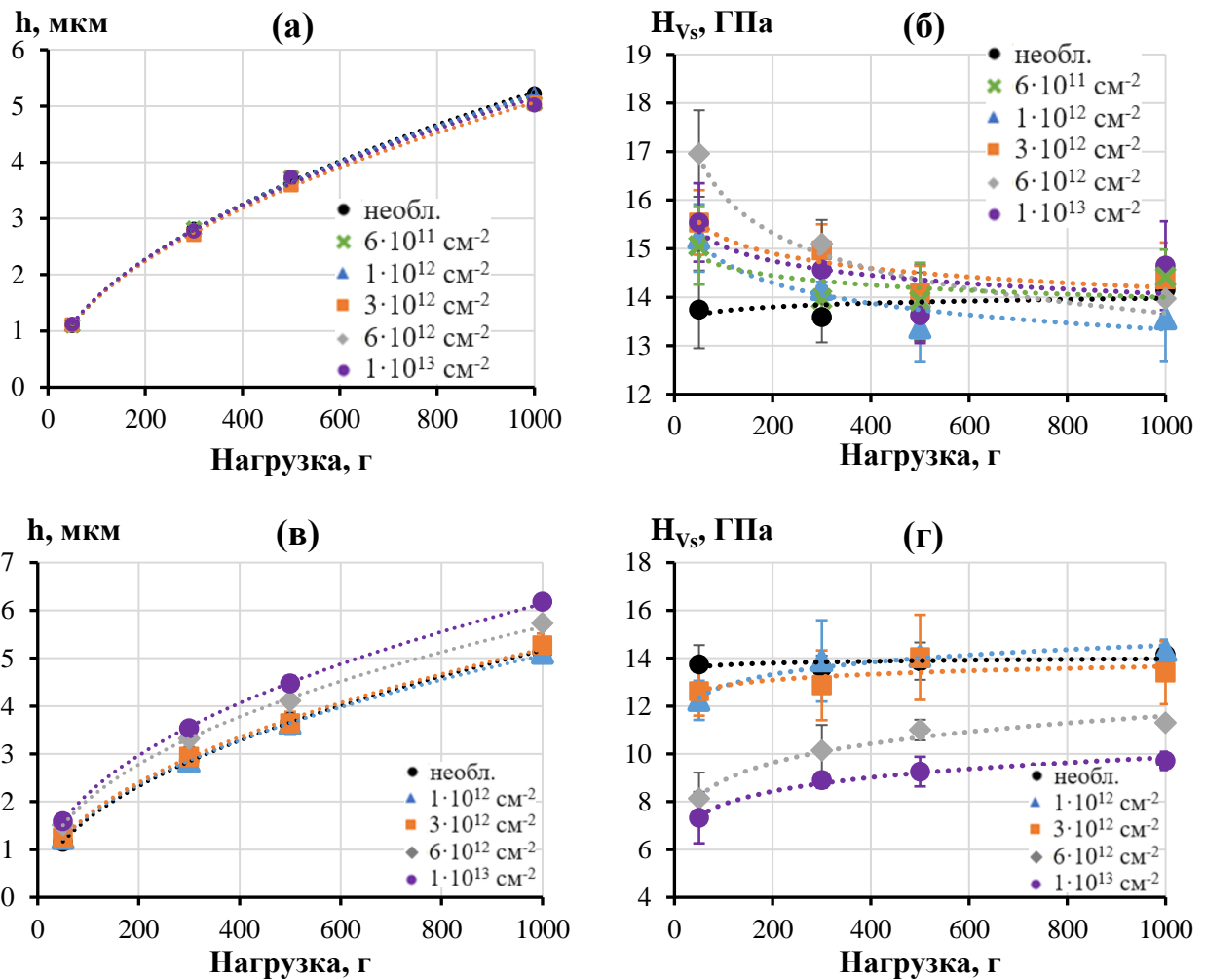


Рисунок 3.53 – Зависимость расчетной глубины вдавливания индентора от нагрузки (а,в) и зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки (б,г) для керамик YAG:Nd после облучения Ar (а,б) и Xe (в,г) с различными флюенсами

Восстановление кристаллической структуры поверхностного слоя керамик YAG:Nd, облученного флюенсом  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , проводили при последовательном отжиге в интервале от 500 до 1000 °С в течение 3 ч на каждой стадии и контролем РФА (рисунок 3.54).

Восстановление образца происходило после отжига при 800 °С, интенсивность рефлексов составляла 67 % от  $I_0$ . После отжига при 900 °С интенсивность рефлексов возрастала и составляла 85 % от  $I_0$ . Повышение температуры отжига до 1000 °С не привело к значительным изменениям.

По данным РЭМ (рисунок 3.54), после отжига при 1000 °С произошла перекристаллизация облученной поверхности керамики. Микроструктура

керамики состоит из темных зерен граната с размером 1-5 мкм и светлых зерен перовскита с размером 0,5-1 мкм.

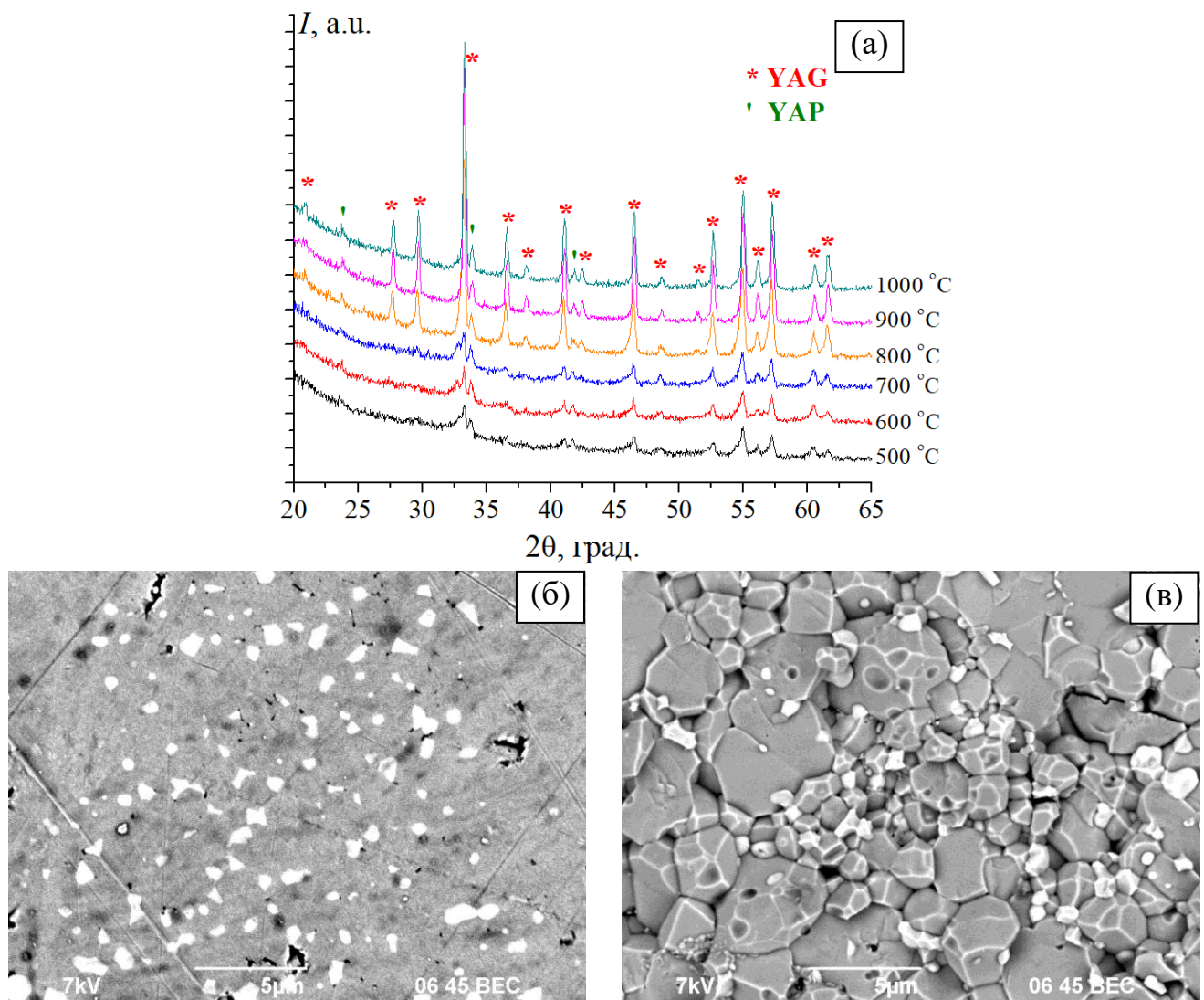


Рисунок 3.54 – Дифрактограммы керамики YAG:Nd после отжига при различных температурах (а) и микрофотографии облученной поверхности керамики YAG:Nd до отжига (б) и после отжига при 1000 °C (в)

### 3.3.2 Композит $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40 \text{ об.}\% \text{ Mo}$

После облучения ионами Ar аморфизации композиты  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12} + 40 \text{ об.}\% \text{ Mo}$  (YAG:Nd + Mo) не происходит. Качественный фазовый состав после облучения остается неизменным (рисунок 3.55): в составе присутствуют фаза, изоструктурная YAG (PDF 000-0033-0040), примесная фаза, изоструктурная YAP (PDF 000-0033-0041), и фаза молибдена Mo (PDF 03-065-7442). Содержание примесной фазы YAP не превышает 5 масс.%.



Из рисунка 3.55 видно, что после облучения ионами аргона существенной аморфизации композита YAG:Nd + Mo не происходит. Степень кристалличности не изменяется (рисунок 3.56). Степень деформации образца, облученного Ar с флюенсом  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , не превышает 0,08 %.

После облучения ионами Хе, композиты YAG:Nd + Mo имеют такой же качественный фазовый состав, что и до облучения (рисунок 3.57). В композитах присутствует 3 кристаллические фазы: фаза, изоструктурная YAG, примесная фаза, изоструктурная YAP, и фаза молибдена Mo. Композиты аморфизируются при ионном облучении: с ростом флюенса снижается интенсивность пиков кристаллических фаз YAG и YAP, возрастает интенсивность аморфного гало. Интенсивность пиков фазы Mo практически не меняется. Аморфизация композитов YAG:Nd + Mo начинается уже при облучении ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . При увеличении флюенса ионов наблюдается увеличение объемной доли аморфной фазы, которое проявляется как уменьшение интенсивности и площади под рентгеновскими максимумами в облученных композитах. Как и в случае с керамиками YAG:Nd, на дифрактограммах облученных композитов наблюдается два набора отражений фазы YAG: исходной и фазы с увеличенным параметром решётки, что является следствием радиационного разбухания [212–214].

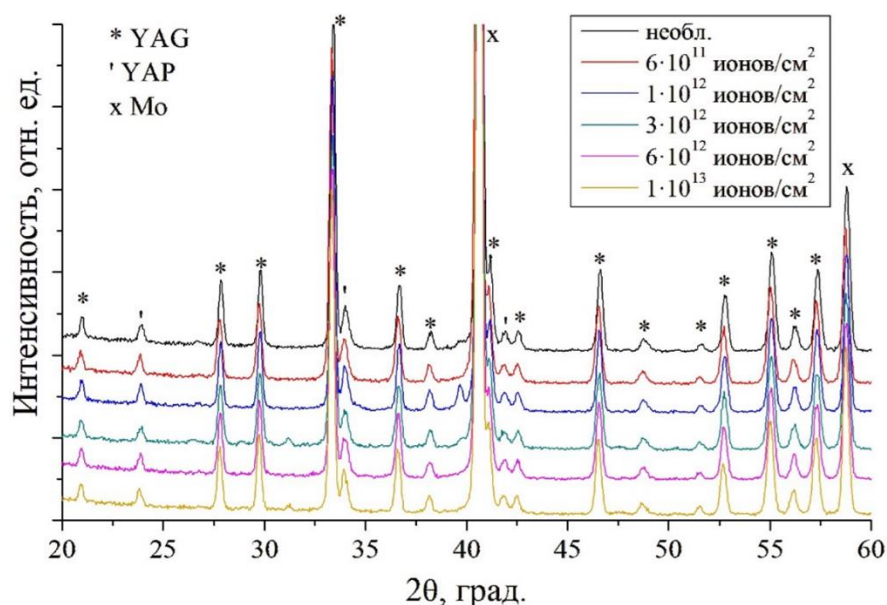


Рисунок 3.55 – Дифрактограммы композитов YAG:Nd + Mo после облучения ионами Ar ( $E = 46 \text{ МэВ}$ )

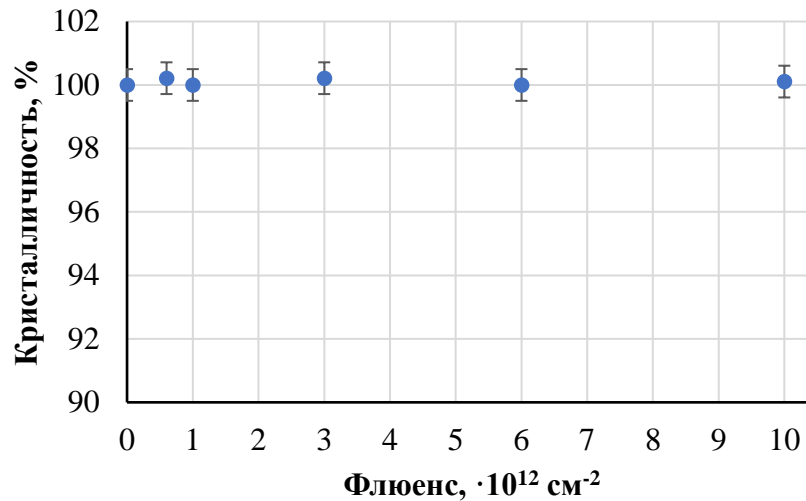


Рисунок 3.56 – Зависимость степени кристалличности серии образцов композитов YAG:Nd + Mo от флюенса ионов Ar

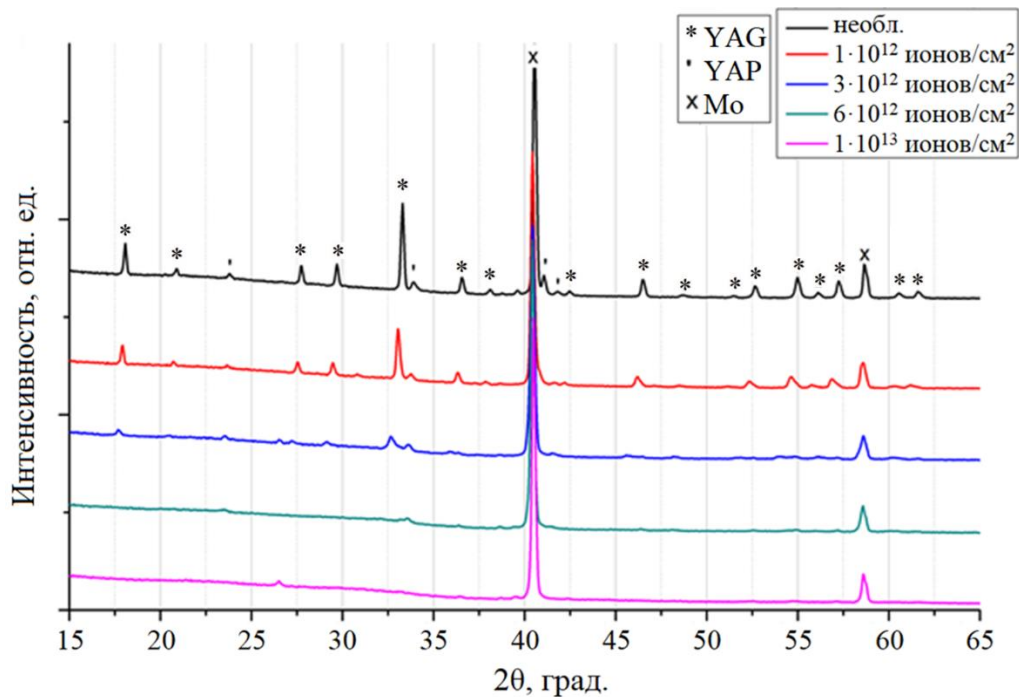


Рисунок 3.57 – Дифрактограммы образцов композитов YAG:Nd + Mo – исходного и облученных ионами Xe с различными флюенсами

Интенсивность исходной и деформированной фазы YAG зависит от флюенса. С увеличением флюенса наблюдается дальнейший сдвиг положения дифракционных максимумов YAP и YAG:Nd относительно необлученного недеформированного состояния (рисунок 3.58a). Заметно изменение положения пиков исследуемых фаз в сторону меньших углов  $2\theta$ . Сдвиг монотонно растет с увеличением флюенса ионов ксенона. При этом видно, что интенсивность не

спадает до нуля в промежутке между пиками, что может говорить о формировании слоя с градиентом деформации от нуля до максимального. Таким образом, облучение приводит к формированию растягивающих внутренних микродеформаций кристаллической решетки граната. Аналогичная картина наблюдается для фазы YAP, но положение пика YAP (121) перестает изменяться после флюенса  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Для фазы Mo наблюдается небольшой сдвиг пика (101) (рисунок 3.58а). При этом видно, что сдвиг происходит только до облучения флюенсом  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , далее положение рефлекса остается неизменным. Стоит также отметить, что интенсивность пика (101) практически не зависит от дозы облучения.

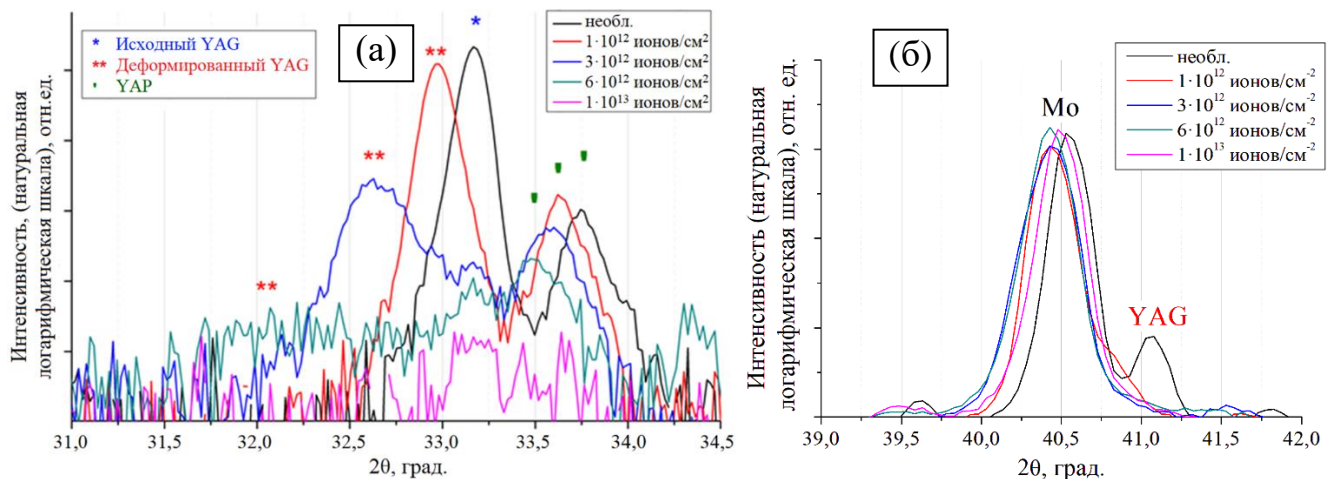


Рисунок 3.58 – Фрагменты дифрактограмм, снятые в окрестности пиков YAG (420) и YAP (121) (а) и (101) Mo (б) образцов композитов YAG:Nd + Mo. У дифрактограмм вычтен фон и  $\text{CuK}\alpha_2$ -линия. Масштаб интенсивности – натуральный логарифмический

Наблюдается постепенное снижение кристалличности исследуемого слоя композита при увеличении флюенса (рисунок 3.59а). Стоит отметить, что интегральная степень кристалличности для композита YAG:Nd + Mo при увеличении флюенса снижается в меньшей степени, чем в керамике YAG:Nd. Это связано с тем, что фаза Mo не претерпевает изменений при облучении. Также на рисунке 3.59б представлен график зависимости относительного изменения межплоскостных расстояний YAG (420) и YAP (121) от флюенса при облучении



ионами Хе. Видно, что с увеличением флюенса ионов Хе до значения  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , деформация кристаллической решетки YAG почти линейно растет. Для фазы YAP насыщение деформации достигается при флюенсе  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Можно отметить, что кристаллическая решетка фазы YAG в облученных керамиках YAG:Nd + Mo имеет меньшую степень деформации, чем кристаллическая решетка чистого граната YAG:Nd при тех же флюенсах ионов ксенона (рисунки 3.49, 3.59). Полученный результат позволяет предположить, добавка молибдена приводит к уменьшению степени повреждения кристаллической решетки фазы YAG при облучении.

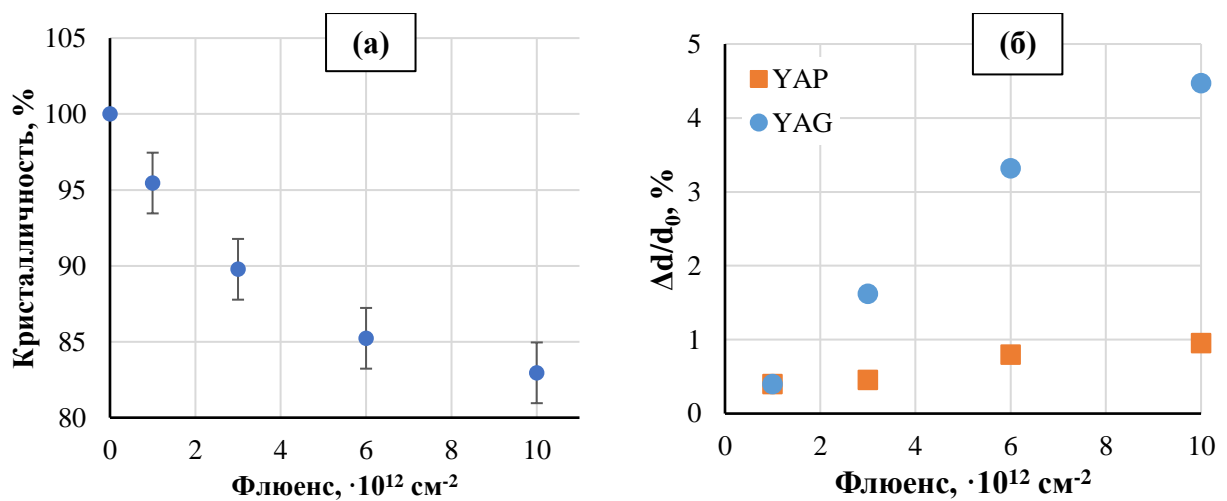


Рисунок 3.59 – Зависимость (а) степени кристалличности композитов YAG:Nd + Mo и (б) относительное изменение величины межплоскостного расстояния семейств плоскостей (420) и (121) фаз YAG и YAP, соответственно, от флюенса ионов Хе

Для более достоверной интерпретации результатов эксперимента, был проведён дополнительный эксперимент в симметричной геометрии при большем времени экспозиции и меньшем шаге, в диапазоне углов  $30^\circ - 35^\circ$  и  $65^\circ - 80^\circ$  для каждого из образцов. На рисунке 3.60а показано сравнение рентгенодифракционных рефлексов образца YAG:Nd + Mo, облученного ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , при разных углах  $2\theta$ . Наблюдается раздвоение пика фазы YAG, что говорит о формировании деформированной фазы YAG. Оценочная информационная глубина анализа для разных угловых диапазонов приведена на рисунке 3.60б. Видно, что если при информационной глубине анализа порядка 3,5

мкм отношение интенсивностей деформированной фазы YAG к исходной составляет примерно 4:1, то при глубине анализа 6,5 мкм соотношение интенсивностей меняется на 1:1,5. Можно сделать предположение о том, что фаза деформированного YAG локализована в приповерхностном слое толщиной порядка 4 мкм и формируется вследствие облучения ионами ксенона. Фаза исходного недеформированного YAG располагается глубже, в области, не получившей повреждений от облучения.

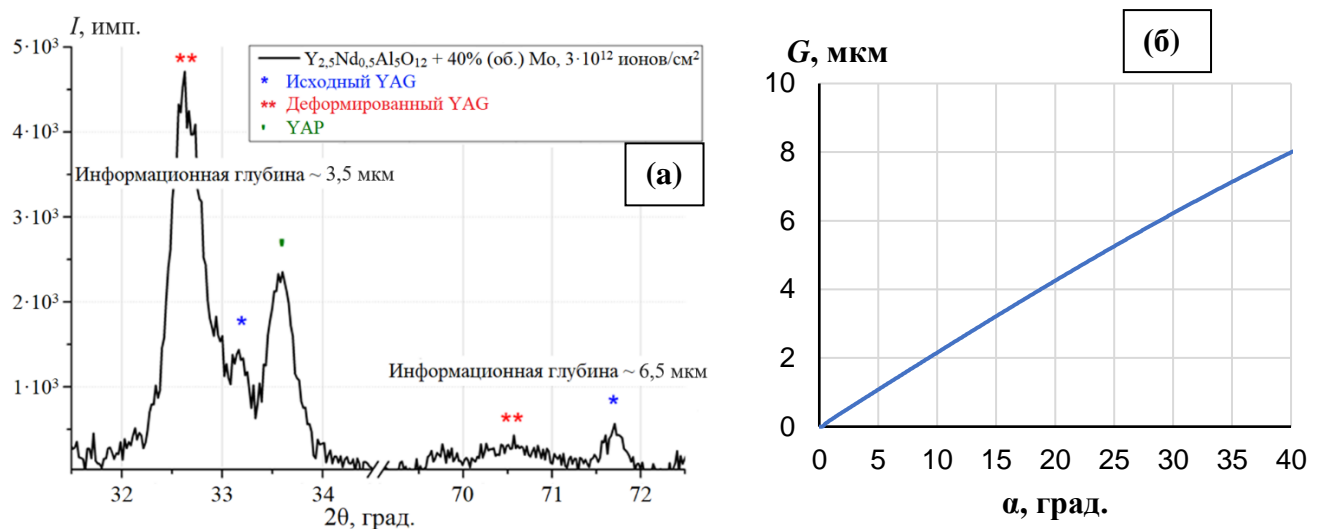


Рисунок 3.60 – Результаты рентгеновских исследований строения облученного поверхностного слоя композита YAG:Nd + Mo в симметричной геометрии: (а)  $\theta/2\theta$ -скан образца YAG:Nd, облученного ионами Xe с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , для двух диапазонов углов с временем выдержки 3 с в одном угловом положении; (б) зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения  $G$  от угла падения для композита YAG:Nd + Mo [215]

Критический флюенс для фазы граната в композите YAG:Nd + Mo при облучении ксеноном был рассчитан из зависимости относительной пика YAG (420) от величины ионного флюенса (рисунок 3.61а). Расчетная величина критического флюенса, определенная путем линейной интерполяции зависимости  $I/I_0$ –Флюенс в логарифмических координатах (рисунок 3.62б), составила  $9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Эта величина критического флюенса соответствует 0,04 dpa (рассчитано в программном комплексе SRIM [216]).

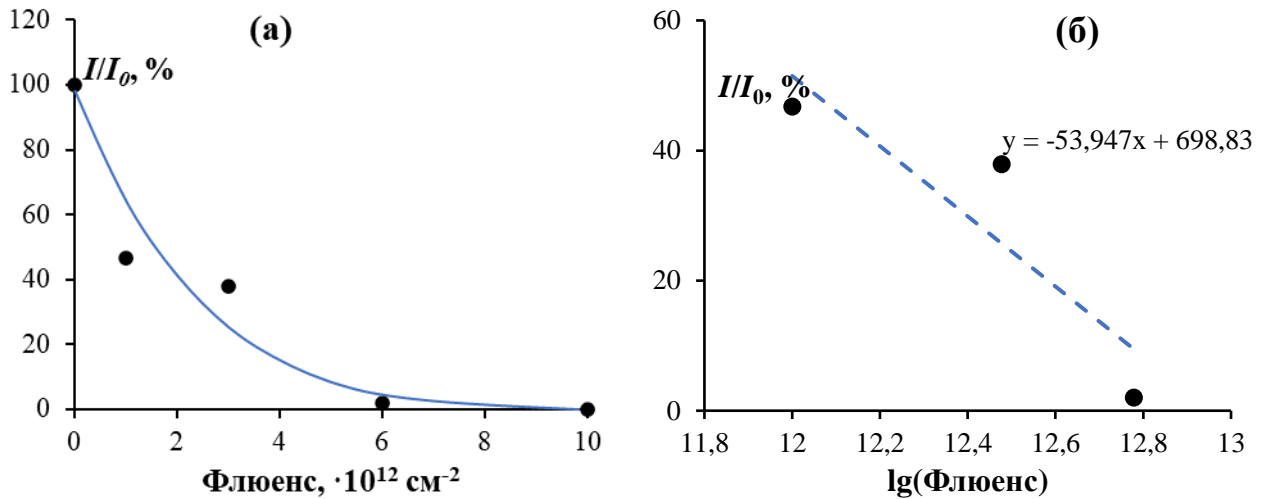


Рисунок 3.62 – Зависимость относительной интенсивности пика YAG (420) от флюенса в обычных (а) и логарифмических координатах (б). Результаты исследований керамики YAG:Nd + Mo.  $I_0$  - интенсивность необлученного образца

Микроструктура композитов YAG:Nd + Mo после облучения всеми видами ионов не изменяется параметры микроструктуры облученной керамики аналогичны параметрам микроструктуры исходной керамики (рисунок 3.63). Заметного увеличения размеров или объемной доли пор после облучения не наблюдается.

Для контроля характера изменения механических свойств поверхностного слоя керамики после облучения проводили измерения микротвердости при различных нагрузках. Микротвердость фазы граната в необлученных композитах YAG:Nd + Mo снижается при увеличении нагрузки (рисунок 3.64). Такая же тенденция сохраняется после облучения Хе с флюенсами  $(1-3) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . При еще большем увеличении ионного флюенса микротвердость поверхностного слоя композитов практически не изменяется. Стоит также отметить, что в целом при увеличении ионного флюенса микротвердость композитов снижается.

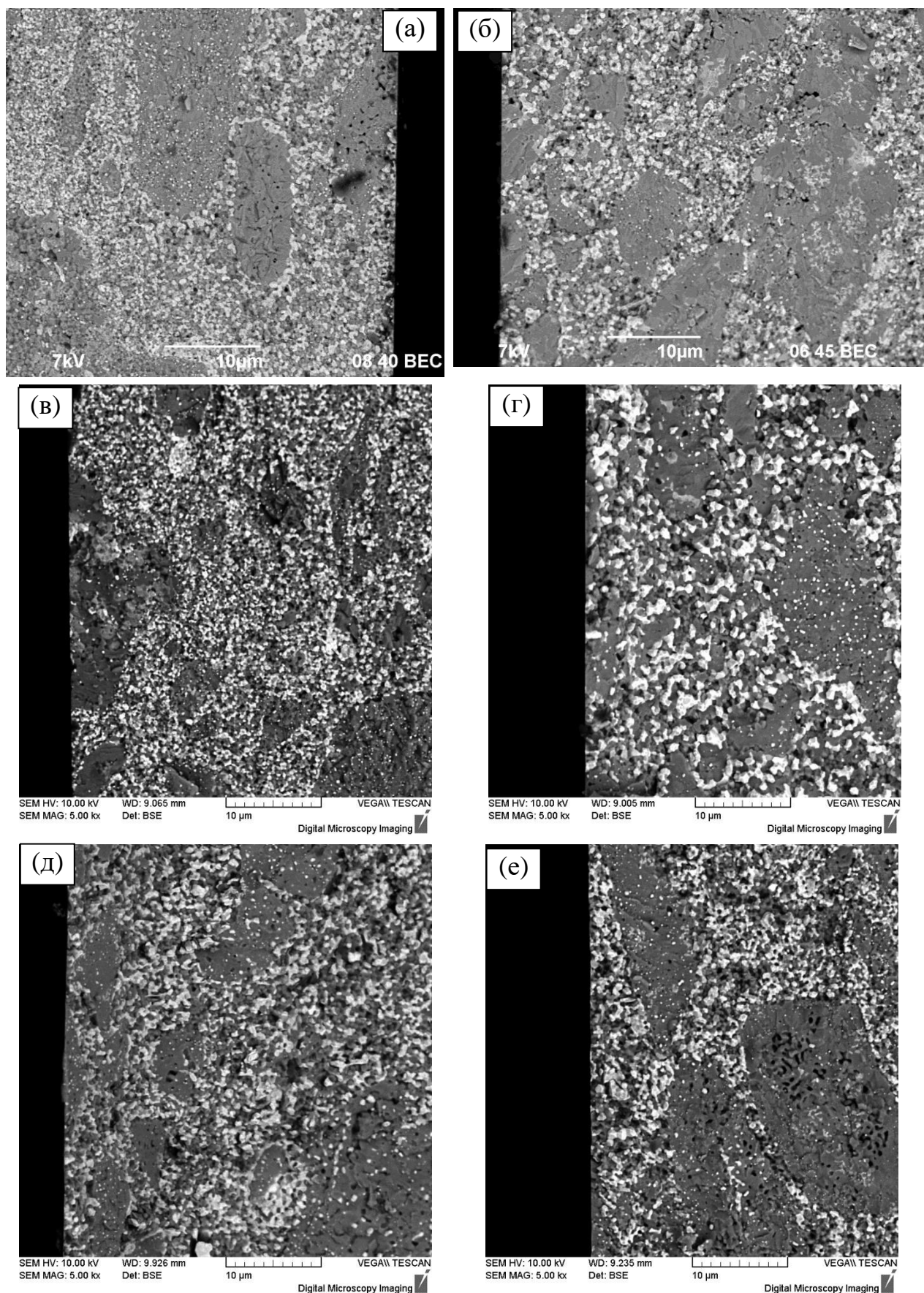


Рисунок 3.63 – Микроструктура композитов YAG:Nd + Mo: (а) излом образца, после облучения ионами Ag с флюенсом 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> (б) и Хе с флюенсами 10<sup>12</sup> (в) , 3·10<sup>12</sup> (г), 6·10<sup>12</sup> (д), 10<sup>13</sup> (е) см<sup>-2</sup>. РЭМ

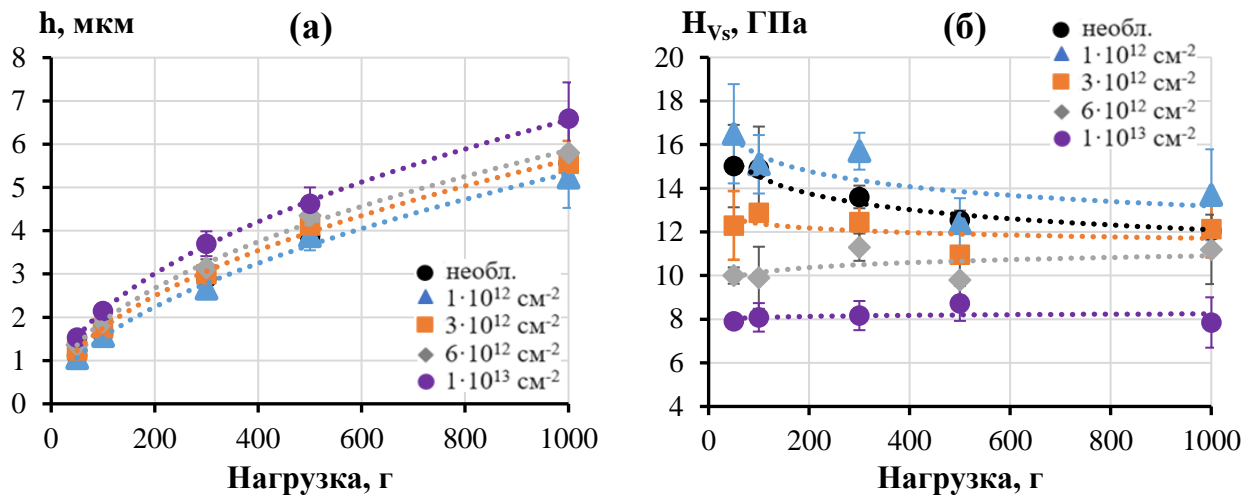


Рисунок 3.64 – Зависимость расчетной глубины вдавливания индентора от нагрузки (а) и зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки (б) для композитов YAG:Nd + Mo после облучения Хе с различными флюенсами

### 3.3.3 Композит $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 40 \text{ об.}\% \text{ SiC}$

После облучения ионами Ar аморфизации композиты  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + 40 \text{ об.}\% \text{ SiC}$  (YAG:Nd + SiC) не происходит. Качественный фазовый состав после облучения остается неизменным (рисунок 3.65): в составе присутствуют фаза, изоструктурная YAG (PDF 000-0033-0040), примесная фаза, изоструктурная YAP (PDF 000-0033-0041), и карбида кремния SiC (PDF 96-101-1054). Содержание примесной фазы YAP не превышает 5 масс. %.

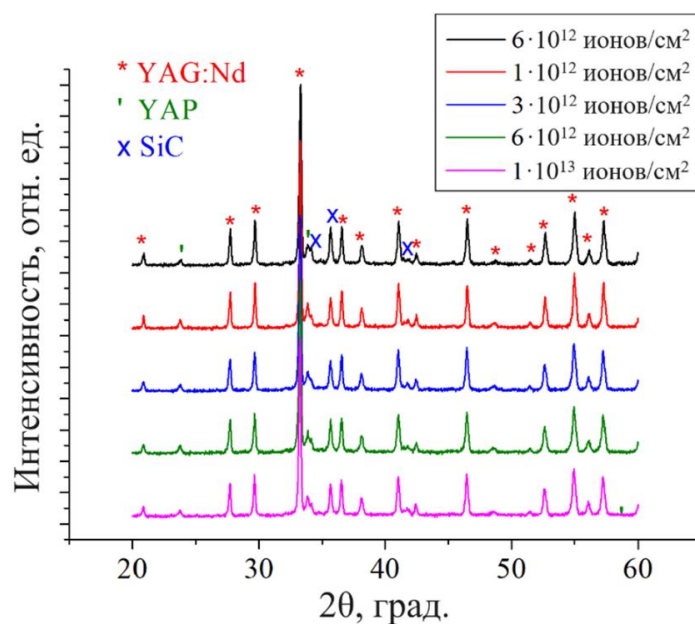


Рисунок 3.65 – Дифрактограммы композита YAG:Nd + SiC после облучения ионами Ar ( $E = 46 \text{ МэВ}$ )

Из рисунка 3.65 видно, что после облучения ионами аргона существенной аморфизации композита YAG:Nd + SiC не происходит. Степень кристалличности снижается примерно на 3–5 % (рисунок 3.66). Степень деформации образца, облученного Ar с флюенсом  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , не превышает 0,3 %.

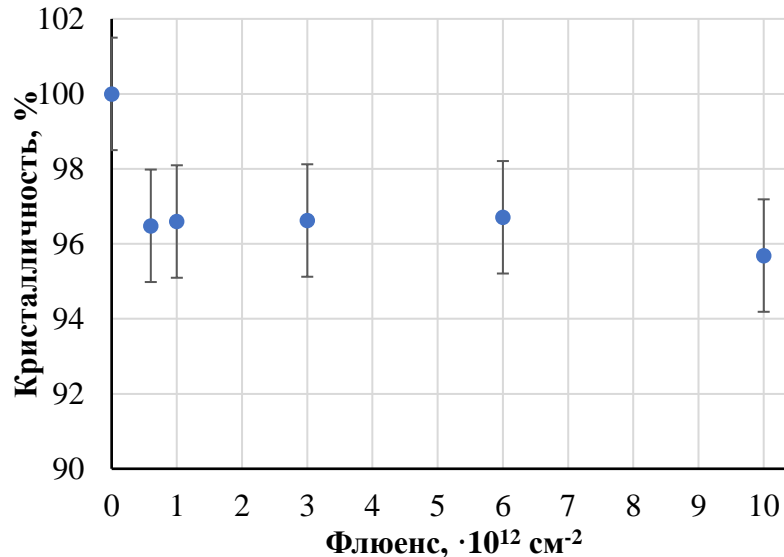


Рисунок 3.66 – Зависимость степени кристалличности серии образцов композитов YAG:Nd + SiC от флюенса ионов Ar

После облучения ионами Хе, композиты YAG:Nd + SiC имеют такой же качественный фазовый состав, что и до облучения (рисунок 3.67). В композитах присутствует 3 кристаллические фазы: фаза, изоструктурная YAG, примесная фаза, изоструктурная YAP, и фаза карбида кремния SiC. Композиты аморфизируются при ионном облучении: с ростом флюенса снижается интенсивность пиков кристаллических фаз YAG и YAP, возрастает интенсивность аморфного гало. Интенсивность пиков фазы SiC практически не меняется. Аморфизация композитов YAG:Nd + SiC начинается уже при облучении ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . При увеличении флюенса ионов наблюдается увеличение объемной доли аморфной фазы, которое проявляется как уменьшение интенсивности и площади под рентгеновскими максимумами в облученных композитах. Как и в случае с керамиками YAG:Nd и композитами YAG:Nd + Mo, на дифрактограммах облученных композитов наблюдается два набора отражений фазы YAG: исходной



и фазы с увеличенным параметром решётки, что является следствием радиационного разбухания [212–214].

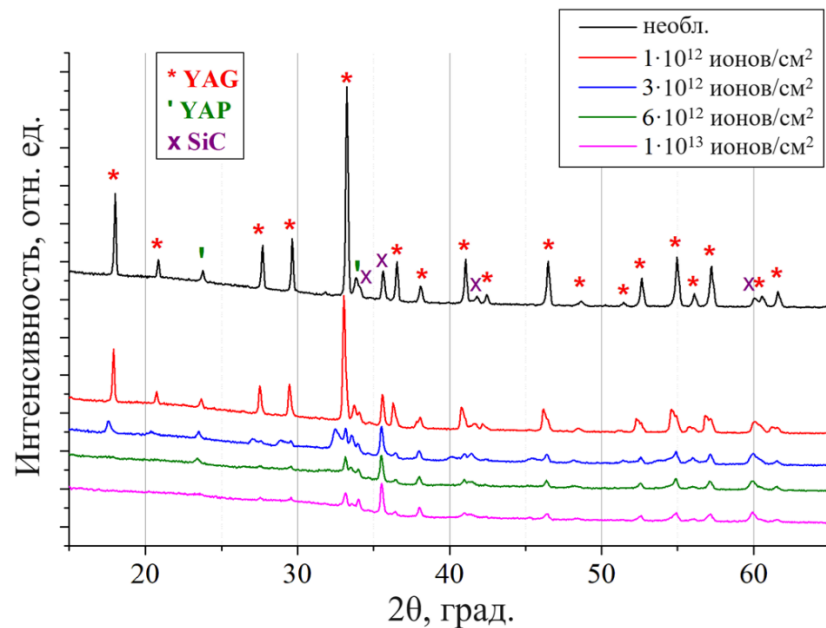


Рисунок 3.67 – Дифрактограммы образцов композитов YAG:Nd + SiC – исходного и облученных ионами Xe с различными флюенсами

Интенсивность исходной и деформированной фазы YAG зависит от флюенса. С увеличением флюенса наблюдается дальнейший сдвиг положения дифракционных максимумов YAP и YAG:Nd относительно необлученного недеформированного состояния (рисунок 3.68a). Заметно изменение положения пиков исследуемых фаз в сторону меньших углов  $2\theta$ . Сдвиг монотонно растет с увеличением флюенса ионов ксенона. При этом видно, что интенсивность не спадает до нуля в промежутке между пиками, что может говорить о формировании слоя с градиентом деформации от нуля до максимального. Таким образом, облучение приводит к формированию растягивающих внутренних микродеформаций кристаллической решетки граната. Аналогичная картина наблюдается для фазы YAP, но положение пика YAP (121) перестает изменяться после флюенса  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Для фазы SiC наблюдается сдвиг пика (102) (рисунок 3.68б). При этом видно, что сдвиг происходит только до облучения флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , далее положение рефлекса остается неизменным. Стоит также отметить, что интенсивность пика (102) практически не зависит от дозы облучения.

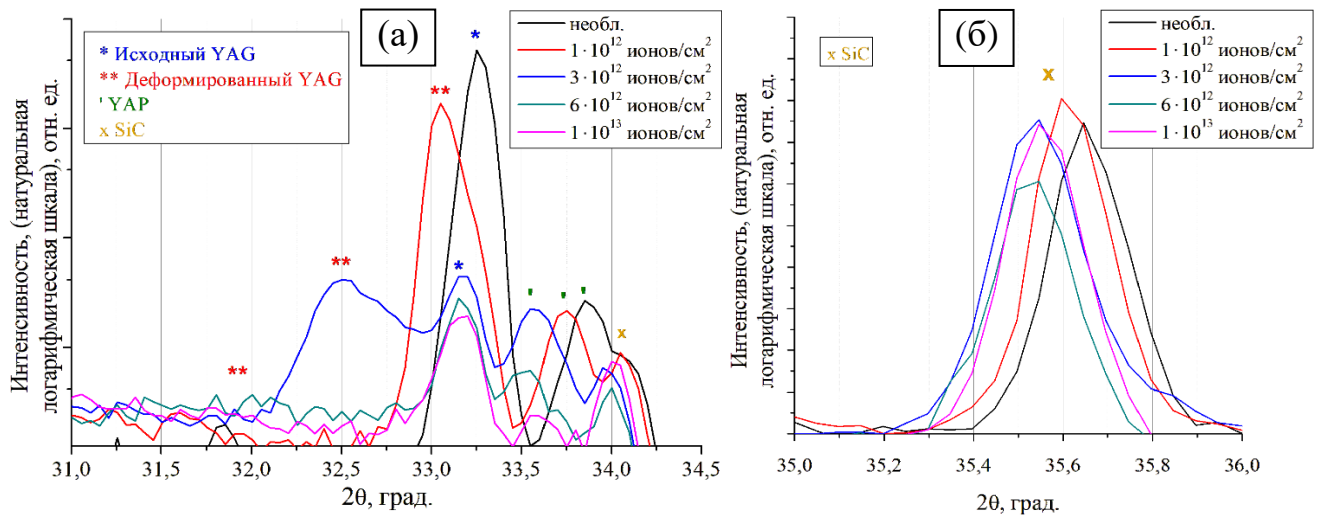


Рисунок 3.68 – Фрагменты дифрактограмм, снятые в окрестности пиков YAG (420) и YAP (121) (а) и SiC (102) (б) образцов композитов YAG:Nd + SiC. У дифрактограмм вычтен фон и  $\text{CuK}\alpha_2$ -линия. Масштаб интенсивности – натуральный логарифмический

Наблюдается постепенное снижение кристалличности исследуемого слоя композита при увеличении флюенса (рисунок 3.69а). Интегральная степень кристалличности для композита YAG:Nd + SiC в целом не отличается от степени кристалличности керамики YAG:Nd до флюенса  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , а при дальнейшем увеличении флюенса незначительно превышает значения в чистом гранате при аналогичных дозах облучения. Это связано с тем, что фаза SiC практически не претерпевает изменений при облучении, однако в значительно меньшей степени по сравнению с фазой Mo в композитах YAG:Nd + Mo. Также на рисунке 3.69б представлен график зависимости относительного изменения межплоскостных расстояний YAG (420) и YAP (121) от флюенса при облучении ионами Хе. Видно, что с увеличением флюенса ионов Хе до значения  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , деформация кристаллической решетки YAG почти линейно растет. Для фазы YAP насыщение деформации с ростом флюенса наступает почти сразу. Кристаллическая решетка фазы YAG в облученных керамиках YAG:Nd + SiC имеет такую же степень деформации, что и кристаллическая решетка чистого граната YAG:Nd при облучении ксеноном до флюенса  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (рисунки 3.49, 3.69). При увеличении флюенса до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , степень деформации кристаллической решетки фазы YAG в композите с SiC превышает степень деформации в чистом гранате.



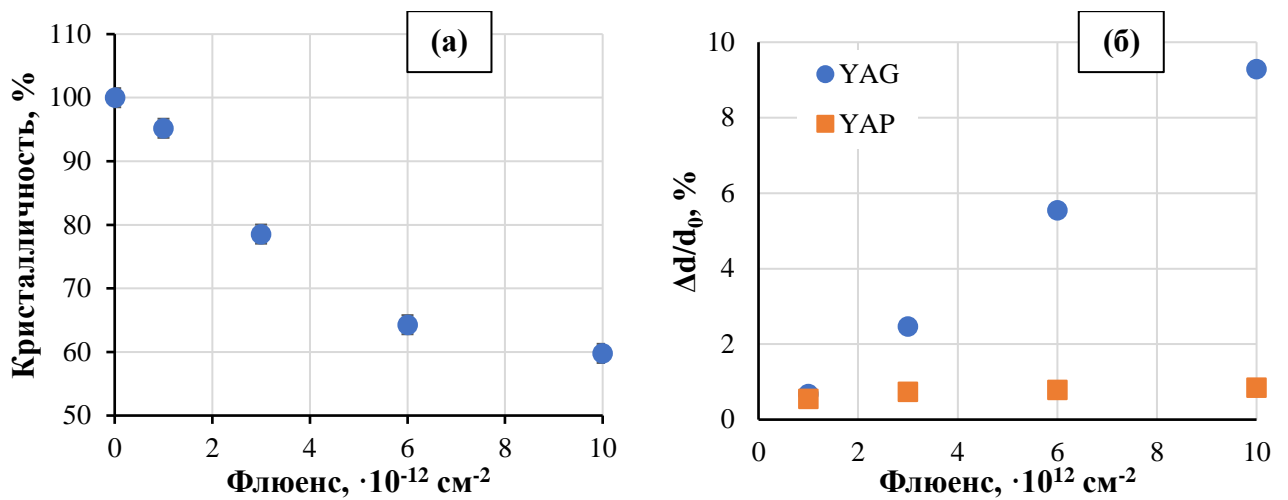


Рисунок 3.69 – Зависимость степени кристалличности композитов YAG:Nd + SiC (а) и относительное изменение величины межплоскостного расстояния семейств плоскостей (420) и (121) фаз YAG и YAP, соответственно, (б) от флюенса ионов Хе

Для более достоверной интерпретации результатов эксперимента, был проведён дополнительный эксперимент в симметричной геометрии при большем времени экспозиции и меньшем шаге, в диапазоне углов  $30^\circ - 35^\circ$  и  $65^\circ - 80^\circ$  для каждого из образцов. На рисунке 3.70а показано сравнение рентгенодифракционных рефлексов образца YAG:Nd + SiC, облученного ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , при разных углах  $2\theta$ . Наблюдается раздвоение пика фазы YAG, что говорит о формировании деформированной фазы YAG. Оценочная информационная глубина анализа для разных угловых диапазонов приведена на рисунке 3.70б. Видно, что если при информационной глубине анализа порядка 4–4,5 мкм отношение интенсивностей деформированной фазы YAG к исходной составляет примерно 4:1, то при глубине анализа 6 мкм соотношение интенсивностей меняется на 2:1. При дальнейшем увеличении глубины анализа, количество деформированной фазы продолжает уменьшаться. Можно сделать предположение о том, что фаза деформированного YAG локализована в приповерхностном слое толщиной порядка 5,5 мкм и формируется вследствие облучения ионами ксенона. Фаза исходного недеформированного YAG располагается глубже, в области, не получившей повреждений от облучения.

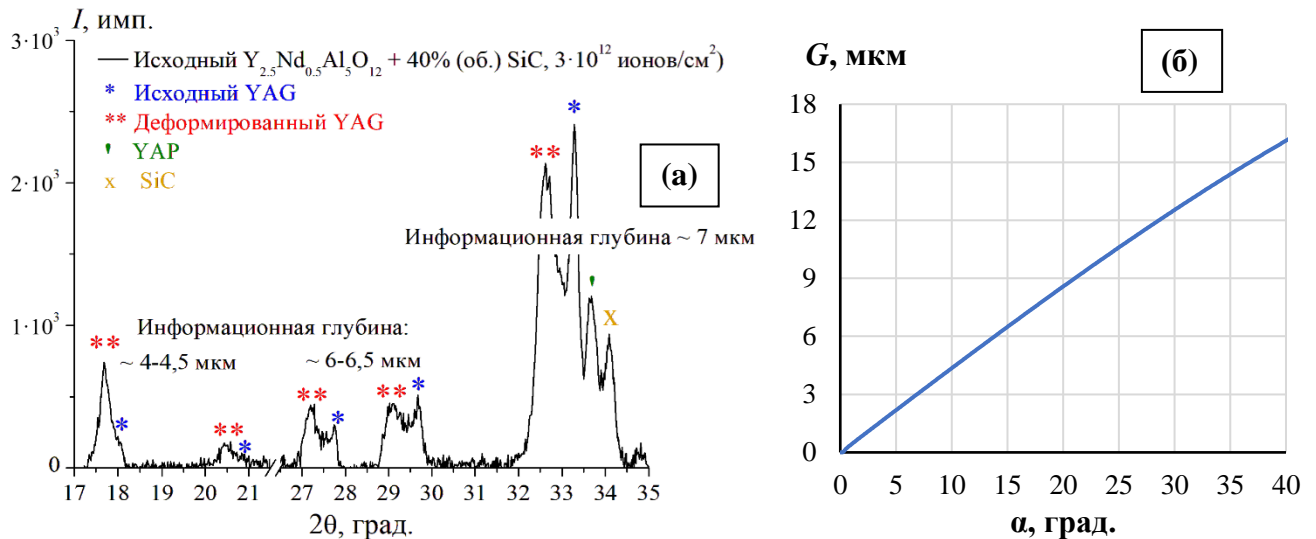


Рисунок 3.70 – Результаты рентгеновских исследований строения облученного поверхностного слоя композита YAG:Nd + SiC в симметричной геометрии: (а)  $\theta/2\theta$ -скан образца YAG:Nd, облученного ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, для двух диапазонов углов с временем выдержки 3 с в одном угловом положении; (б) зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения  $G$  от угла падения для композита YAG:Nd + SiC [215]

Критический флюенс для фазы граната в композите YAG:Nd + SiC при облучении ксеноном был рассчитан из зависимости относительной пика YAG (420) от величины ионного флюенса (рисунок 3.71а). Расчетная величина критического флюенса, определенная путем линейной интерполяции зависимости  $I/I_0$ –Флюенс в логарифмических координатах (рисунок 3.71б), составила  $5,2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Эта величина критического флюенса соответствует 0,021 дра (рассчитано в программном комплексе SRIM [216]).

Микроструктура композитов YAG:Nd + SiC после облучения всеми видами ионов не изменяется, параметры микроструктуры облученной керамики аналогичны параметрам микроструктуры исходной керамики (рисунок 3.72). Заметного увеличения размеров или объемной доли пор после облучения не наблюдается. При приготовлении изломов образцов после облучения ионами Хе хрупкий аморфизированный слой толщиной  $\sim 5$ –7 мкм легко разрушается и откалывается с поверхности образцов (рисунок 3.72 (в–е)).

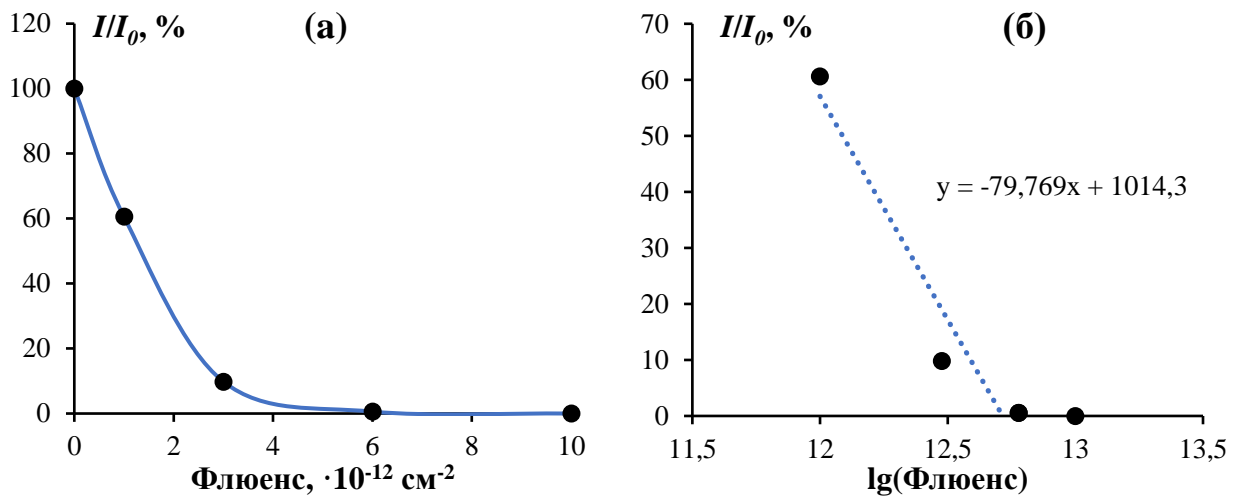


Рисунок 3.71 – Зависимость относительной интенсивности пика YAG (420) от флюенса в обычных (а) и логарифмических координатах (б). Результаты исследований керамики YAG:Nd + SiC.  $I_0$  - интенсивность необлученного образца

Для контроля характера изменения механических свойств поверхностного слоя керамики после облучения проводили измерения микротвердости при различных нагрузках. Микротвердость фазы граната в необлученных композитах YAG:Nd + SiC снижается при увеличении нагрузки (рисунок 3.73). Такая же тенденция сохраняется после облучения ионами Хе. С увеличением ионного флюенса глубина вдавливания индентора увеличивается, а микротвердость поверхностного слоя композитов снижается.

Обобщая результаты исследований устойчивости исследуемых керамик и композитов при облучении ТМЗИ можно сделать вывод, что введение молибдена приводит к увеличению радиационной устойчивости фазы граната: снижение степени кристалличности и деформация кристаллической решетки при облучении ионами ксенона происходит в меньшей степени, чем в керамике на основе чистого граната и в композите с карбидом кремния. Расчетное значение флюенса ксенона (критический флюенс), приводящего к полной аморфизации композитов с молибденом, примерно в 1,5 раза превышает значения критического флюенса для чистого граната и композита YAG:Nd + SiC.

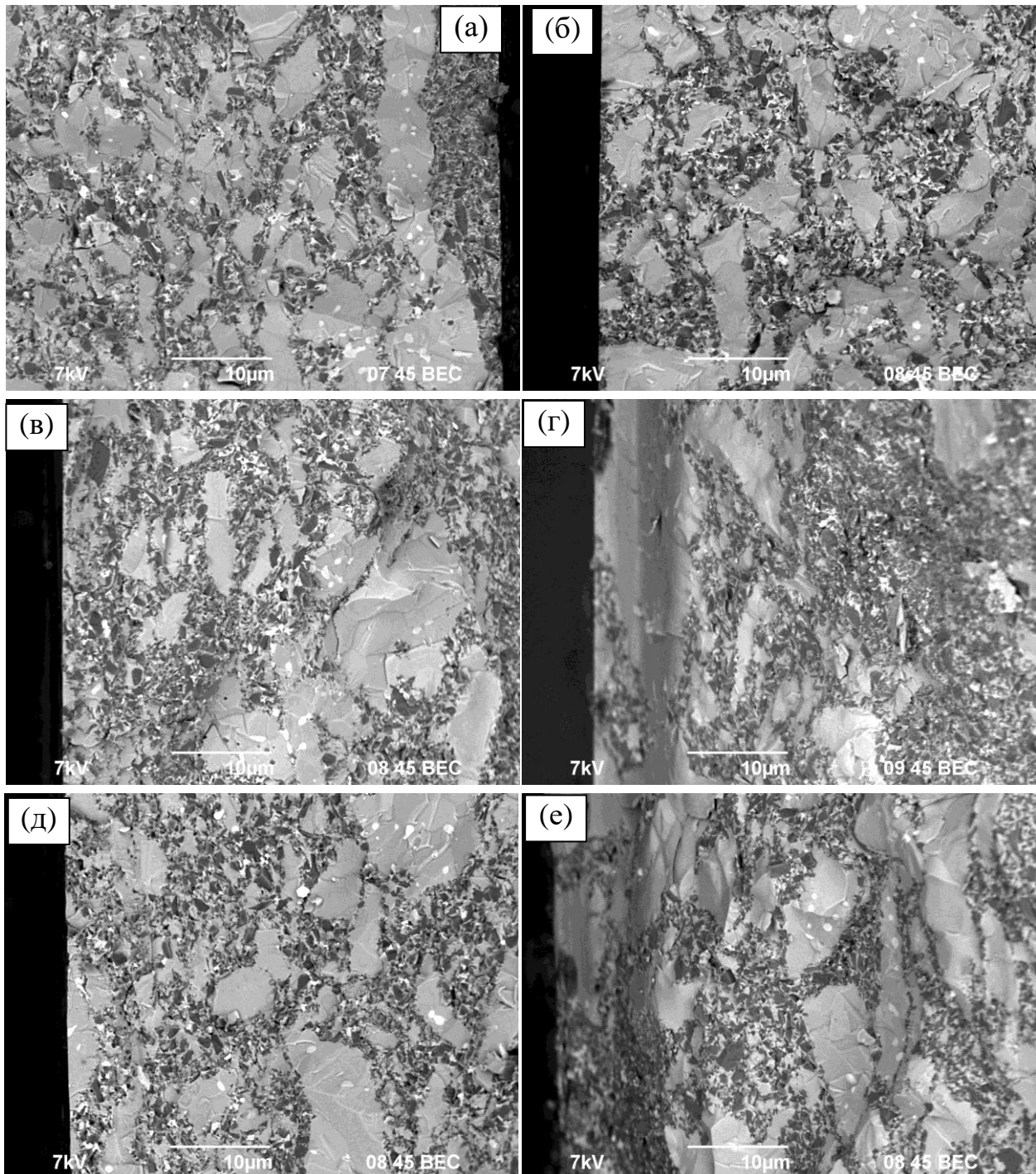


Рисунок 3.72 – Микроструктура композитов YAG:Nd + SiC: (а) излом образца, после облучения ионами Ar с флюенсом  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б) и Хе с флюенсами  $10^{12}$  (в) ,  $3 \cdot 10^{12}$  (г),  $6 \cdot 10^{12}$  (д),  $10^{13}$  (е)  $\text{см}^{-2}$ . РЭМ

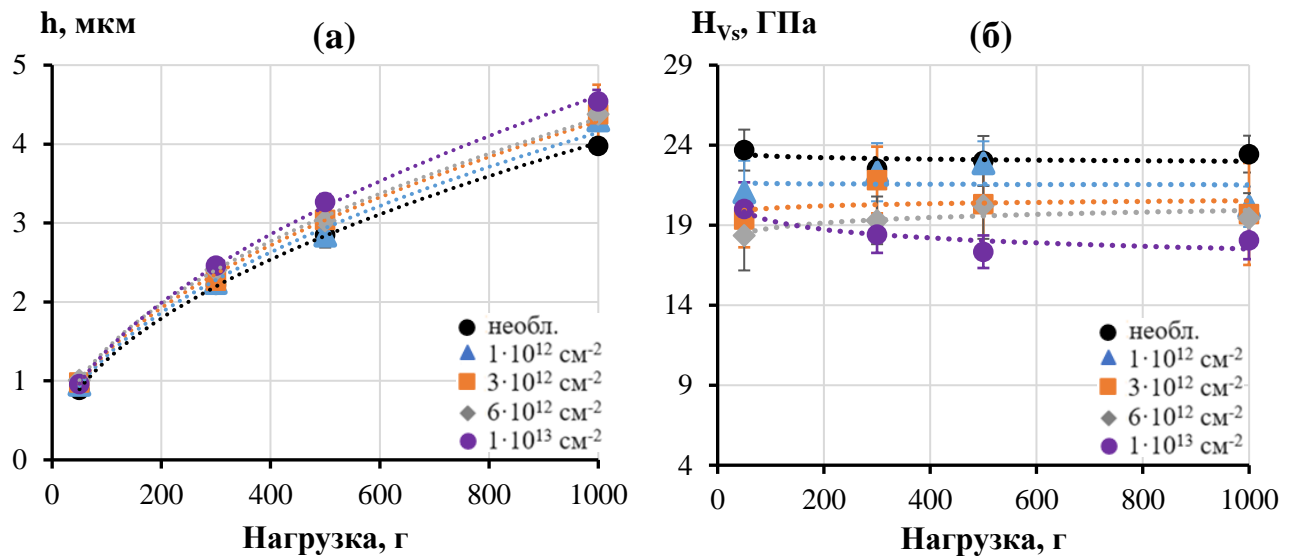


Рисунок 3.73 – Зависимость расчетной глубины вдавливания индентора от нагрузки (а) и зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки (б) для композитов YAG:Nd + SiC после облучения Хе с различными флюенсами

### 3.3.4 Внутреннее облучение

Влияние внутреннего облучения исследовали на примере образца  $\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG:Nd). Исследуемый образец получали по методике, описанной в п. 2.2. На этапе смешивания растворов нитратов металлов добавляли 30 мл фракции РЗЭ + ТПЭ (в расчете на 1 г готового продукта), состав которой приведен в таблице 3.12. Отжиг проводили до температуры 1000 °С. Диспергирования не проводилось. Содержание ТПЭ составляло  $8,15 \cdot 10^{10}$  Бк/кг, т.е. полученная матрица относилась к классу ВАО.

Таблица 3.12 – Состав фракции РЗЭ + ТПЭ

Химический состав							Радиохимический состав			
$\text{HNO}_3$ , моль/л	La, мг/л	Ce, мг/л	Pr, мг/л	Nd, мг/л	Sm, мг/л	Y, мг/л	$^{137}\text{Cs}$ , Бк/л	$^{154}\text{Eu}$ , Бк/л	$^{241}\text{Am}$ , Бк/л	$^{244}\text{Cm}$ , Бк/л
0,50	90	205	76	310	53	26	$8,1 \cdot 10^7$	$9,6 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^9$

Полученный образец представлял собой агломерированный порошок бледно-розового цвета (рисунок 3.74). По данным РФА (рисунок 3.75),

кристаллизация образца происходила после отжига при 1000 °С. Образец представлял собой смесь фазы, изоструктурной гранату  $Y_3Al_5O_{12}$  (PDF 000-0033-0040), и примесной фазы, изоструктурной перовскитоподобному оксиду иттрия-алюминия  $YAlO_3$ . (PDF 000-0033-0041). Через 1 и 2 года хранения фазовый состав полученного соединения не изменился, однако наблюдается рост интенсивности рефлексов с течением времени хранения: на ~8 % за первый год и еще на ~18 % за второй год.



Рисунок 3.74 – Фотография радиоактивного порошка YAG:Nd после отжига при 1000 °С

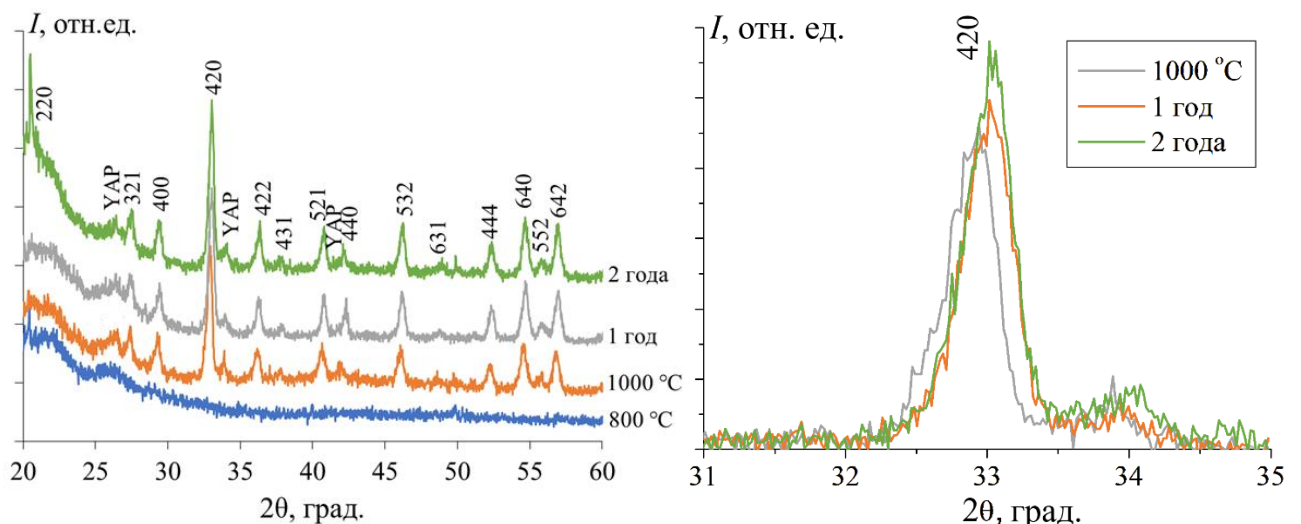


Рисунок 3.75 – Данные РФА. Оксид YAG:Nd после отжига при 800 и 1000 °С и после 1 и 2 лет хранения

Для расчета мощности поглощенной дозы образцом керамической матрицы YAG:Nd проведено моделирование методом Монте-Карло в программном средстве (ПС) PHITS (Particle and Heavy Ion Transport code System). Характеристики образца,



используемые в расчетах, приведены в таблице 3.13. Активность  $\alpha$ -излучателей ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ) и  $\beta$ -излучателей ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ) приведена в таблице 3.14.

Таблица 3.13 – Характеристики облучаемого образца

Параметр	Значение
Материал	$\text{Y}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,0
Объем, см <sup>3</sup>	0,5

Таблица 3.14 – Характеристики альфа- и бета-излучателей

Изотоп	$^{137}\text{Cs}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{244}\text{Cm}$
Активность, Бк/г	$2,43 \cdot 10^6$	$2,88 \cdot 10^6$	$3,60 \cdot 10^7$	$4,50 \cdot 10^7$

Разработана расчетная модель образца минералоподобной керамической матрицы с равномерно распределенным источником  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучения. На рисунке 3.76 показана плотность потока частиц в геометрии модели. На рисунке 3.77 приведено энергетическое распределение  $\alpha$ -,  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -квантов, образующихся в объеме образца.

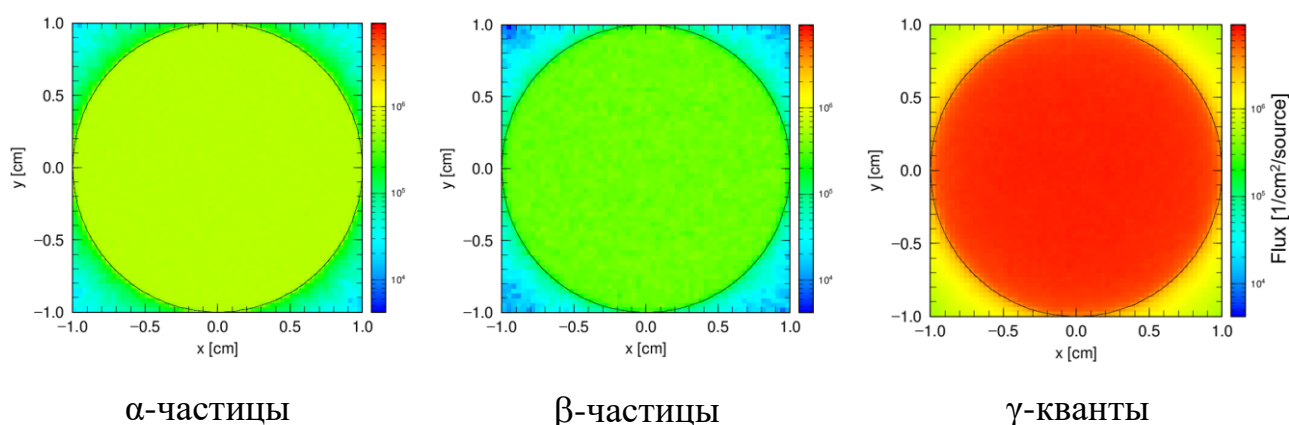


Рисунок 3.76 – Плотность потока  $\alpha$ -,  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -квантов в расчетной модели, см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

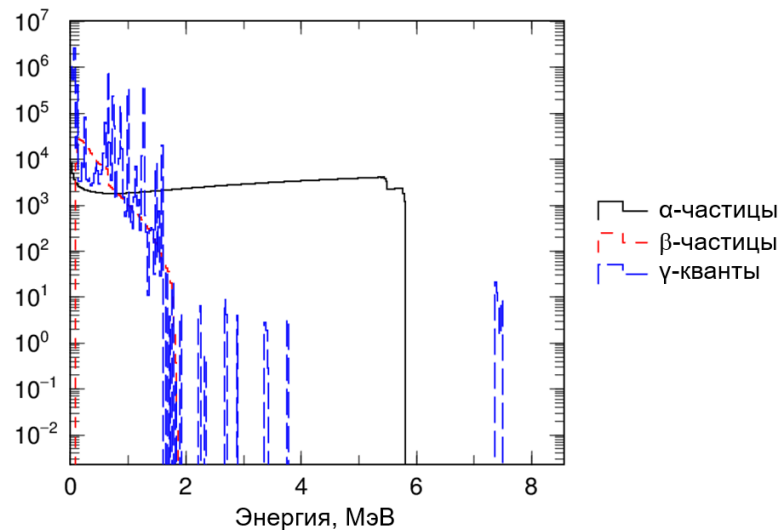


Рисунок 3.77 – Энергетическое распределение  $\alpha$ -,  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -квантов в образце,  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

В таблице 3.15 приведен результат расчетного моделирования мощности поглощенной дозы от  $\alpha$ -,  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -квантов в начальный момент времени. Поглощенная доза численно равна энергии, переданной единице массы вещества. Результат моделирования показывает, что вклад в мощность дозы от  $\gamma$ -квантов в таком объеме незначительный,  $\gamma$ -кванты, практически не теряя энергии, покидают объем образца. Определяющий вклад в мощность поглощенной дозы вносит  $\alpha$ -излучение.

Таблица 3.15 – Мощность поглощенной дозы, Гр/с

Излучение	Мощность поглощенной дозы, Гр/с
$\alpha$	$7,24 \cdot 10^{-2}$
$\beta$	$2,64 \cdot 10^{-4}$
$\gamma$	$5,95 \cdot 10^{-6}$
Сумма	$7,27 \cdot 10^{-2}$

С помощью ядерно-физического моделирования получено изменение мощности поглощенной дозы в течении одного года выдержки с учетом распада заданных изотопов. Так как определяющий вклад вносят  $\alpha$ -излучатели  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  с большим периодом полураспада (432,6 и 18,1 лет, соответственно), то мощность



поглощенной дозы в течении первых двух лет хранения меняется незначительно от  $7,27 \cdot 10^{-2}$  до  $7,11 \cdot 10^{-2}$  Гр/с.

Результат поглощенной дозы можно оценить в сравнении с данными, приведенными в статье [217], в которой исследуется набор поглощенной дозы в остеклованных ВАО. В рассматриваемых ВАО объемом 100 л (276 кг) содержится  $5,15 \cdot 10^{13}$  Бк  $^{241}\text{Am}$  и  $1,15 \cdot 10^{14}$  Бк  $^{244}\text{Cm}$ .

В таблице 3.16 приведено сравнение удельной активности  $^{241}\text{Am}$  и  $^{244}\text{Cm}$  в остеклованных ВАО и в исследуемом образце, а также значение мощности поглощенной дозы в начальный момент времени от  $\alpha$ -излучения. Необходимо заметить, что мощность поглощенной дозы в остеклованных ВАО приведена от всех  $\alpha$ -излучателей, но, так как основной вклад в мощность поглощенной дозы в первые годы выдержки приходится именно на  $^{241}\text{Am}$  и  $^{244}\text{Cm}$ , что следует из текста статьи, то оценку можно считать корректной.

Таблица 3.16 – Сравнение активности и мощности поглощенной дозы от ВАО

Параметр	Остеклованные ВАО	Образец керамической матрицы	Отношение ВАО к образцу
Активность $^{241}\text{Am}$ , Бк/г	$1,87 \cdot 10^8$	$3,60 \cdot 10^7$	5,2
Активность $^{244}\text{Cm}$ , Бк/г	$4,17 \cdot 10^8$	$4,50 \cdot 10^7$	9,3
Мощность поглощенной дозы, Гр/с	$7,28 \cdot 10^{-1}$	$7,27 \cdot 10^{-2}$	10,0

Из сравнения значений в таблице 3.16 видно, что в 1 г исследуемого образца  $^{244}\text{Cm}$  меньше в 9,3 раза,  $^{241}\text{Am}$  в 5,2 раза, по сравнению с количеством  $^{244}\text{Cm}$  и  $^{241}\text{Am}$  в остеклованных ВАО. В результате мощность поглощенной дозы в образце керамической матрицы в 10 раз меньше, чем в остеклованных ВАО. Стоит также отметить, что содержание  $^{244}\text{Cm}$  и  $^{241}\text{Am}$  в исследуемом образце составляло около 0,03 масс.%, однако вместимость матрицы по отношению к ним составляет около 18 масс.%, в то время как, содержание  $\alpha$ -излучателей в остеклованных ВАО не

превышало 0,2 масс.%. Интегрируя значения мощности поглощенной дозы в образце керамической матрицы в течение двух лет, получим значение:  $4,59 \cdot 10^6$  Гр ( $4,54 \cdot 10^{15}$   $\alpha$ -распадов/г матрицы).

### 3.4 Химическая устойчивость керамических образцов

Испытания на химическую устойчивость керамики  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) (в том числе, после облучения ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12}$ ) проводили в статическом режиме при температурах 25 и 90 °С, а также в гидротермальных условиях ( $T = 100, 200, 300$  °С) в дистиллированной и минеральной воде, кислотом (0,01М HCl) и щелочном (0,01М NaOH) растворах.

После всех видов испытаний образцы граната сохраняли свою целостность; разрушения образцов не наблюдалось.

Минимальные скорости выщелачивания  $R_{\min}$  на 28 и 42 сут экспериментов приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты испытаний химической устойчивости керамики YAG:Nd

Т <sub>испытаний</sub> , °С	Контактная среда	Время испытаний, сут	R <sub>min</sub> , г/(см <sup>2</sup> ·сут)	
			Y	Nd
25	H <sub>2</sub> O	42	$7,11 \cdot 10^{-10}$	$4,14 \cdot 10^{-10}$
100	H <sub>2</sub> O		$1,08 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$
200	H <sub>2</sub> O		$1,75 \cdot 10^{-7}$	$4,99 \cdot 10^{-7}$
300	H <sub>2</sub> O		$2,46 \cdot 10^{-7}$	$4,97 \cdot 10^{-7}$
90	H <sub>2</sub> O		$1,01 \cdot 10^{-8}$	$6,47 \cdot 10^{-9}$
	минеральная вода		$7,36 \cdot 10^{-10}$	$2,67 \cdot 10^{-10}$
	0,01М HCl		$8,33 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$
	0,01М NaOH		$<2,63 \cdot 10^{-11}$	$<8,11 \cdot 10^{-11}$
90, после облучения Хе с флюенсом $3 \cdot 10^{12}$ см <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> O	28	$8,33 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$

### 3.4.1 Влияние температуры на скорость выщелачивания

Графики изменения нормализованной потери массы  $NL_i$  и скоростей выщелачивания  $R_i$  иттрия и неодима от времени  $t$  приведены на рисунке 3.78.

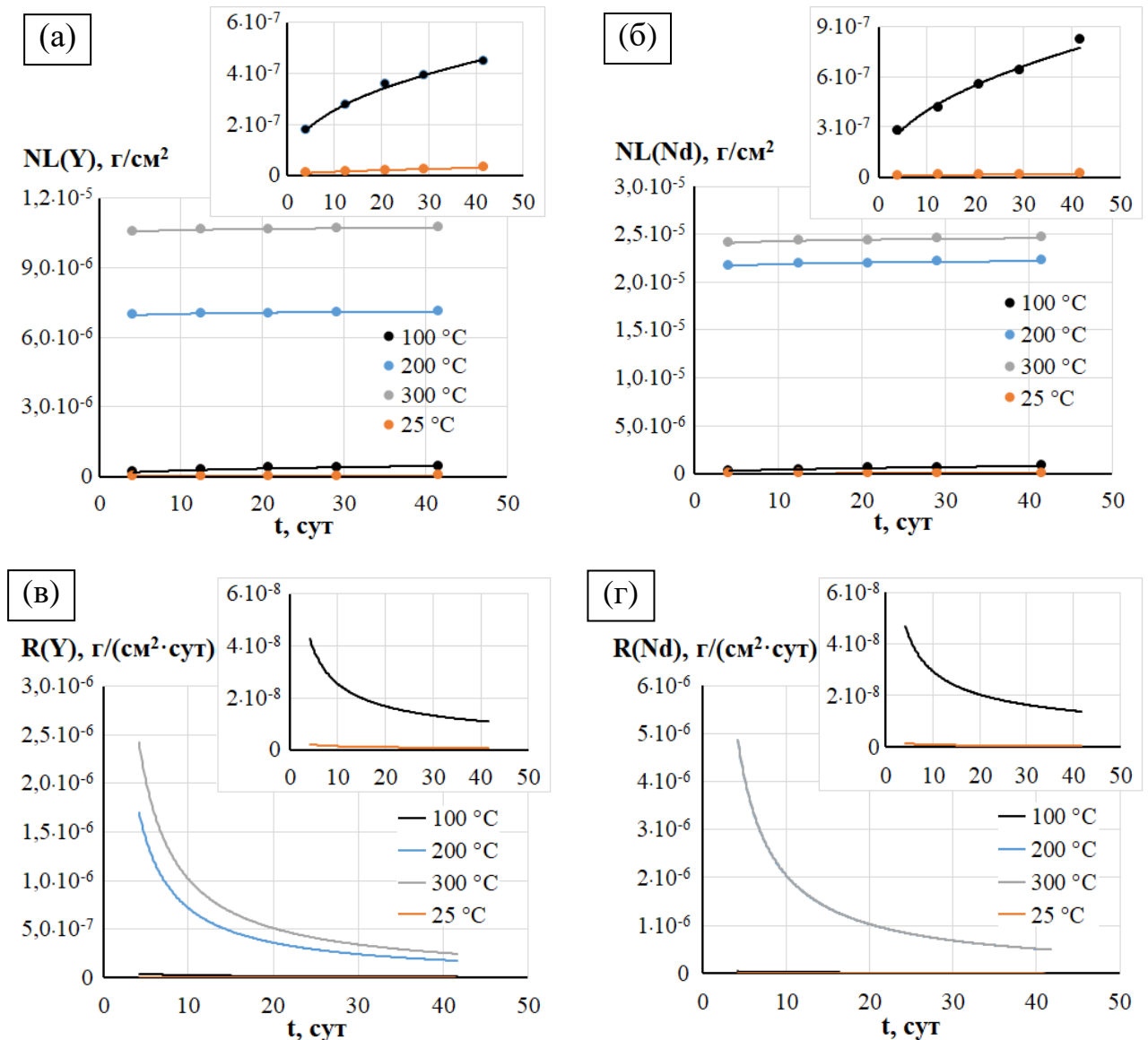


Рисунок 3.78 – Графики зависимости нормализованной потери массы  $NL$  и скорости выщелачивания  $R$  иттрия (а, в) и неодима (б, г) от времени  $t$  при комнатной температуре (25 °C) и в гидротермальных условиях в дистиллированной воде

Как видно из полученных данных, скорость выщелачивания катионов в гидротермальных условиях значительно выше по сравнению со статическим режимом при комнатной температуре. Кроме того, она растет при повышении температуры до 200 °C, однако, при дальнейшем увеличении температуры

испытания до 300 °С, скорости выщелачивания катионов практически не изменяются.

Для выяснения механизма выщелачивания Y и Nd из керамики построили зависимость согласно модели де Гроота и ван дер Слоота (рисунок 3.79). Из данных рисунка 9 видно, что выщелачивание Y и Nd при комнатной температуре и в гидротермальных условиях при 100 °С происходит за счет диффузии из внутренних слоев керамики, так как коэффициент A составляет 0,4–0,54. При повышении температуры до 200 и 300 °С в гидротермальных условиях, выщелачивание происходит за счет вымывания с поверхности керамики, а коэффициент A приблизительно равен 0,01.

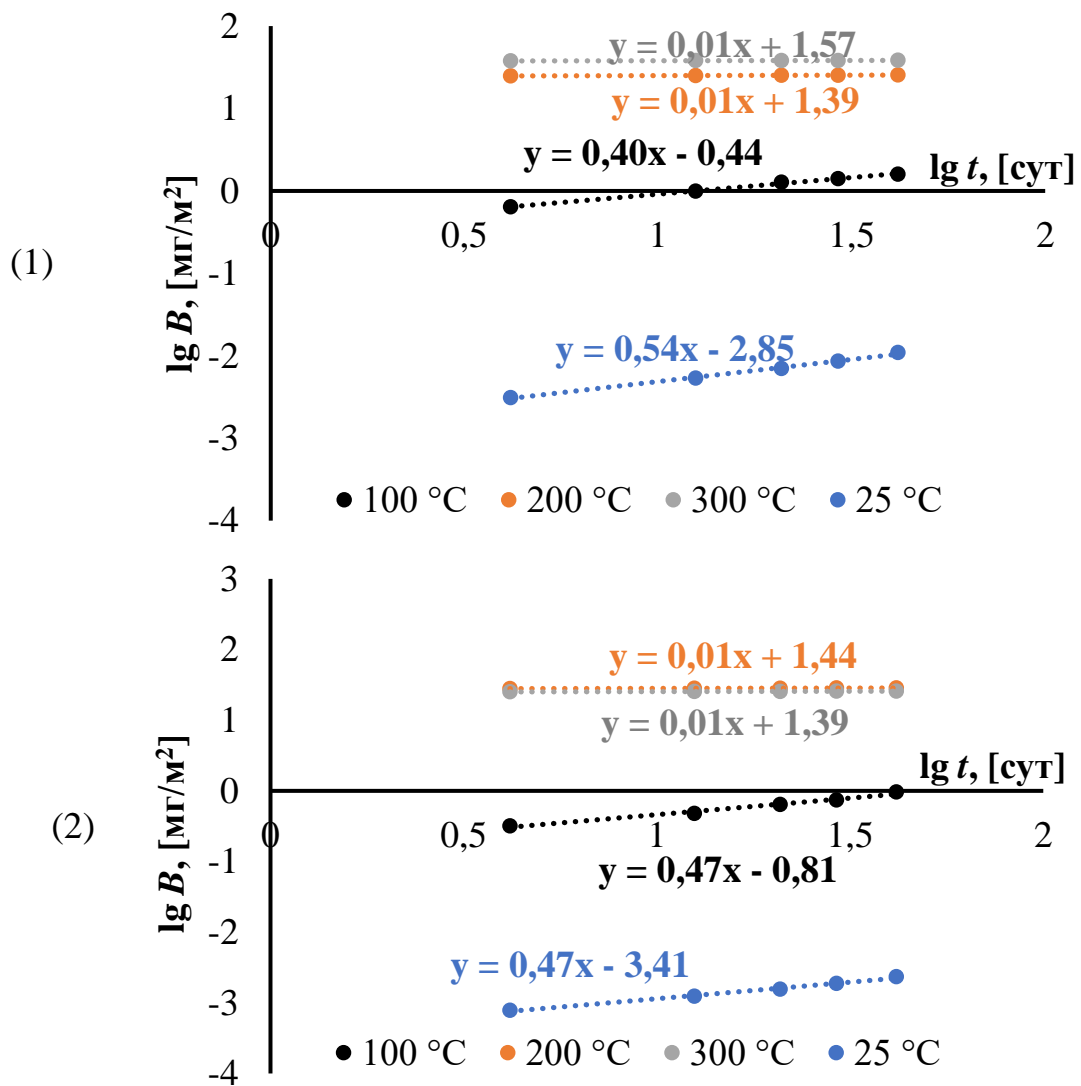


Рисунок 3.79 – Логарифмическая зависимость выхода Y (1) и Nd (2) от времени при комнатной температуре (25 °С) и в гидротермальных условиях

Изучение микроструктуры образцов после гидrolитических испытаний (рисунки 3.80–3.81) показывает, что температура эксперимента оказывает существенное влияние на характер разрушения поверхности образцов. При низких температурах испытаний (25, 100 °С) наблюдается единичное разрушение поверхности вблизи пор (рисунок 3.80(а, б)). На поверхности образцов видны светлые отложения, образовавшиеся в результате взаимодействия контактной среды с материалом автоклава. Выдержка в дистиллированной воде при температуре 200 °С в течение 42 сут приводит к резкому увеличению интенсивности растравливания поверхности образцов (рисунок 3.80в).

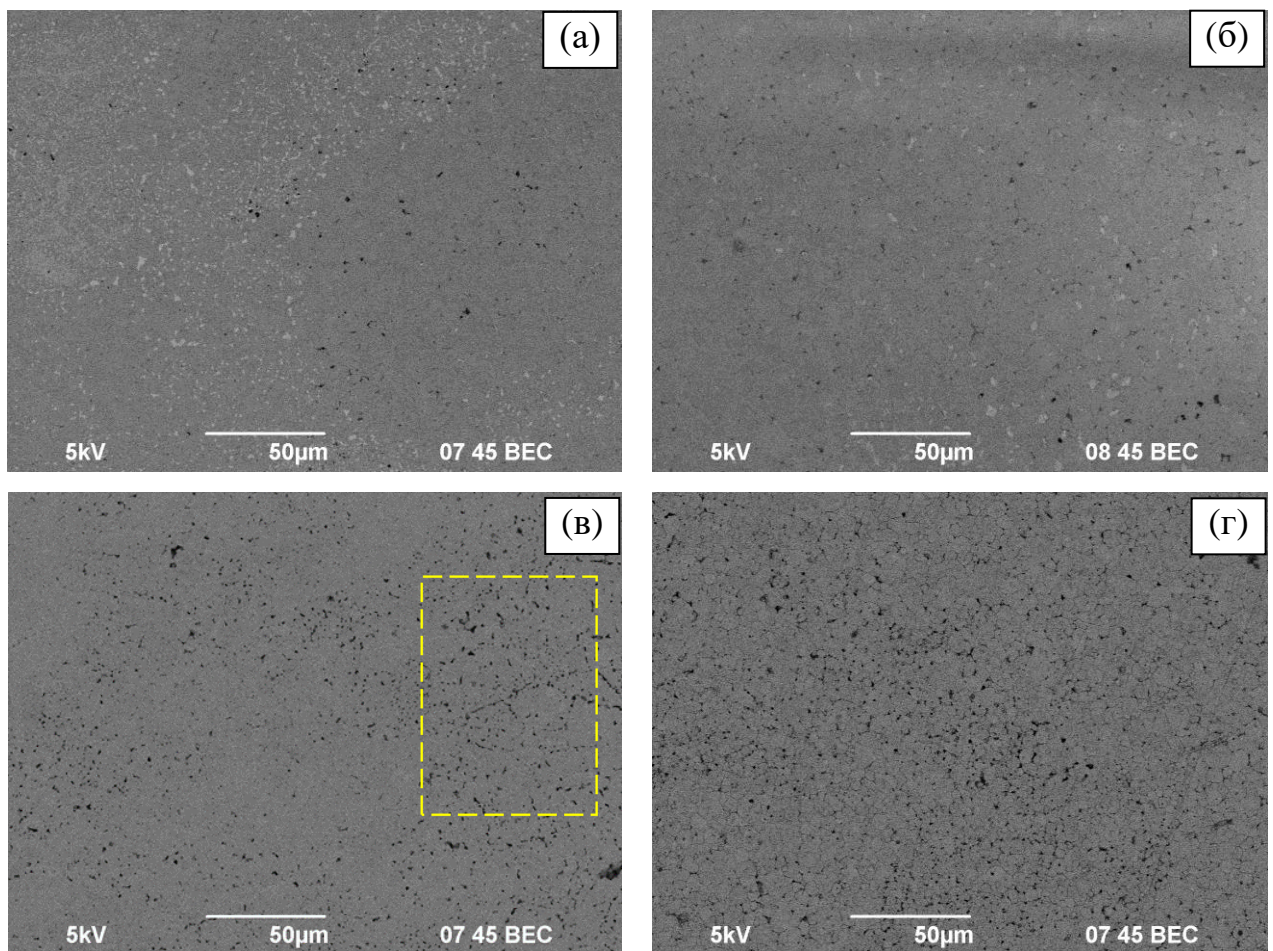


Рисунок 3.80 – Поверхность образцов керамик после гидrolитических испытаний в течение 42 сут при комнатной температуре (а), при температурах 100 °С (б), 200 °С (в) и 300 °С (г)

Важно отметить, что на поверхности образцов начинают наблюдаться области разрушения по границам зерен (на рисунок 3.80в), данная область



выделена желтой пунктирной линией. При дальнейшем повышении температуры испытаний до 300 °С интенсивность разрушения границ зерен возрастает и через 42 сут испытаний вся поверхность образца занята следами «межкристаллитной коррозии» (рисунки 3.80г, 3.81). Таким образом, характер разрушения поверхности при «низких» и «высоких» температурах испытаний существенно различается – при «низких» температурах наблюдается разрушение в преимущественно вблизи пор, а при «высоких» имеет место разрушение границ зерен керамики.

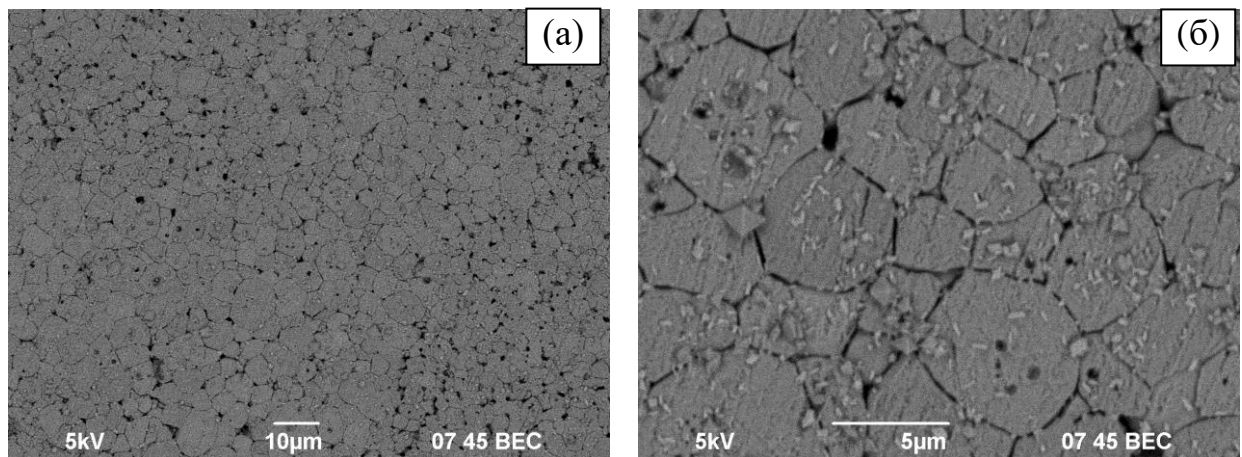


Рисунок 3.81 – Поверхность образца керамики после гидrolитических испытаний в течение 42 сут при температуре 300 °С

Фазовых изменений в процессе выщелачивания не происходило (рисунок 3.82).

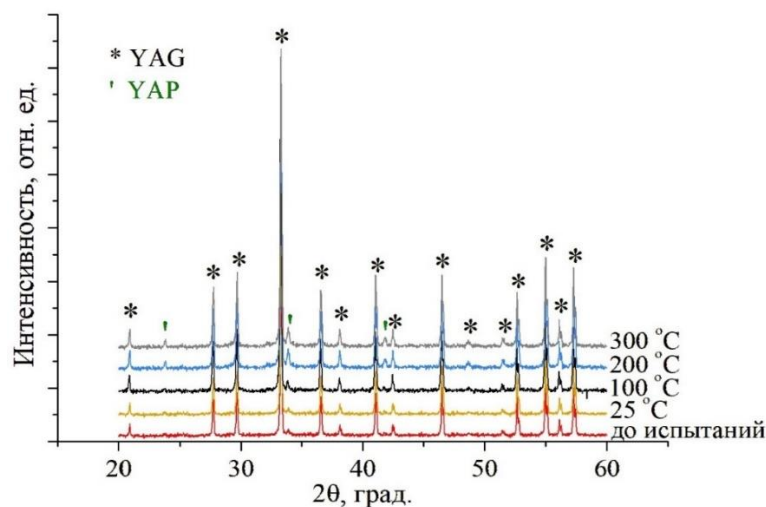


Рисунок 3.82 – Дифрактограммы керамик YAG:Nd после гидротермальных испытаний в дистиллированной воде при 100, 200, 300 °С, а также при комнатной температуре (25 °С)

### 3.4.2 Влияние среды на скорость выщелачивания

Для изучения влияния среды на скорость и механизм выщелачивания иттрия и неодима из керамики YAG:Nd, провели испытания химической стойкости в дистиллированной и минеральной воде, кислотом (0,01M HCl) и щелочном (0,01M NaOH) растворах при  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Графики изменения нормализованной потери массы  $NL_i$  и скоростей выщелачивания  $R_i$  иттрия и неодима от времени  $t$  приведены на рисунках 3.83–3.84.

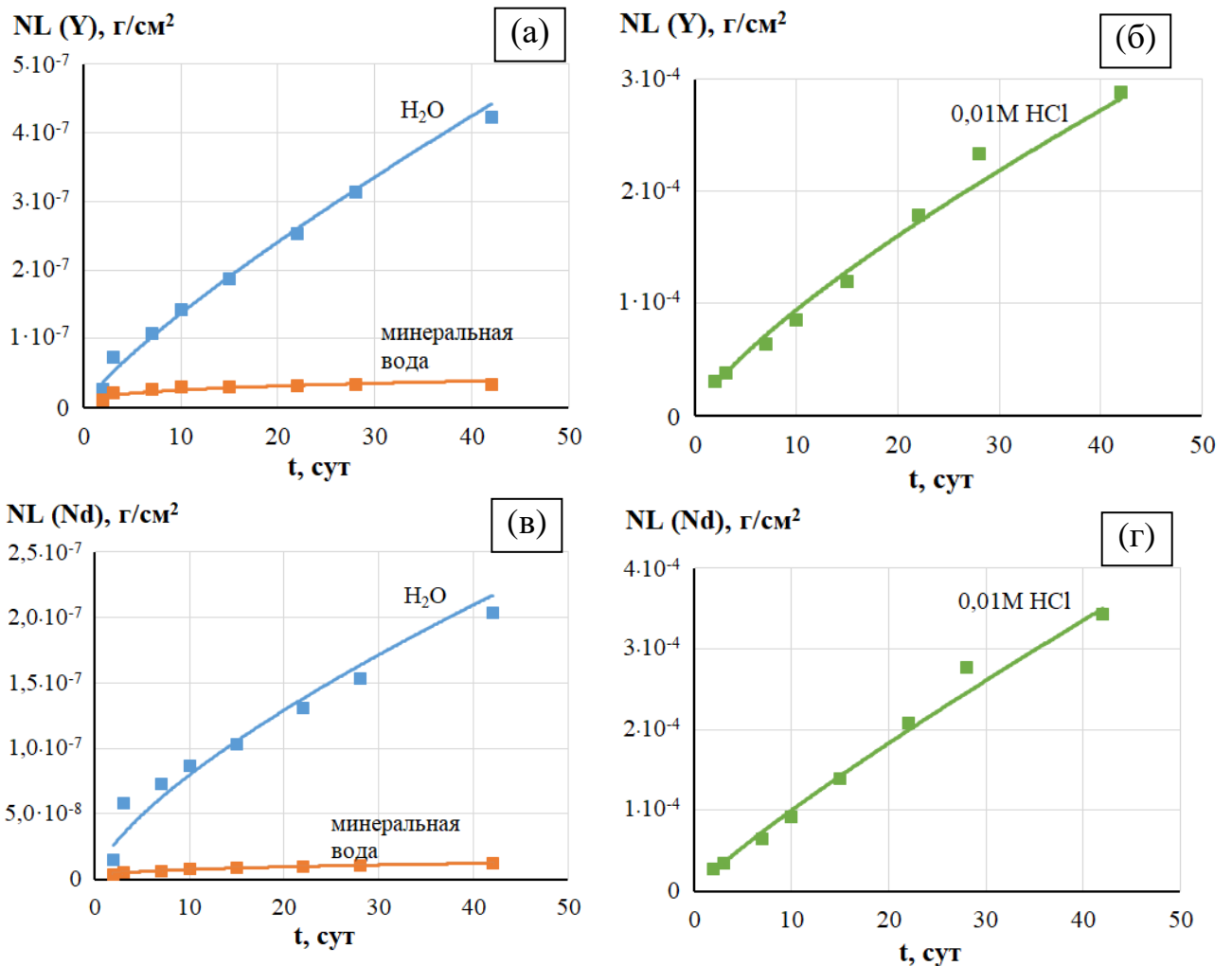


Рисунок 3.83 – Графики зависимости нормализованной потери массы  $NL$  иттрия (а, б) и неодима (в, г) от времени  $t$  при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в различных средах

Проведенные исследования показывают, что значительное влияние на скорость выщелачивания оказывает контактная среда. Установлено, что при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в кислой среде скорости выщелачивания иттрия и неодима являлись максимальными. Наименьшие скорости выщелачивания достигались в щелочной

среде и минеральной воде. Концентрации катионов в растворе после выщелачивания в 0,01М NaOH были меньше предела обнаружения метода ИСП-МС. Ввиду наличия бентонитового буфера в хранилище близлежащие подземные воды будут иметь щелочную реакцию, что обеспечит наибольшую устойчивость исследуемого соединения. Достигнутые скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

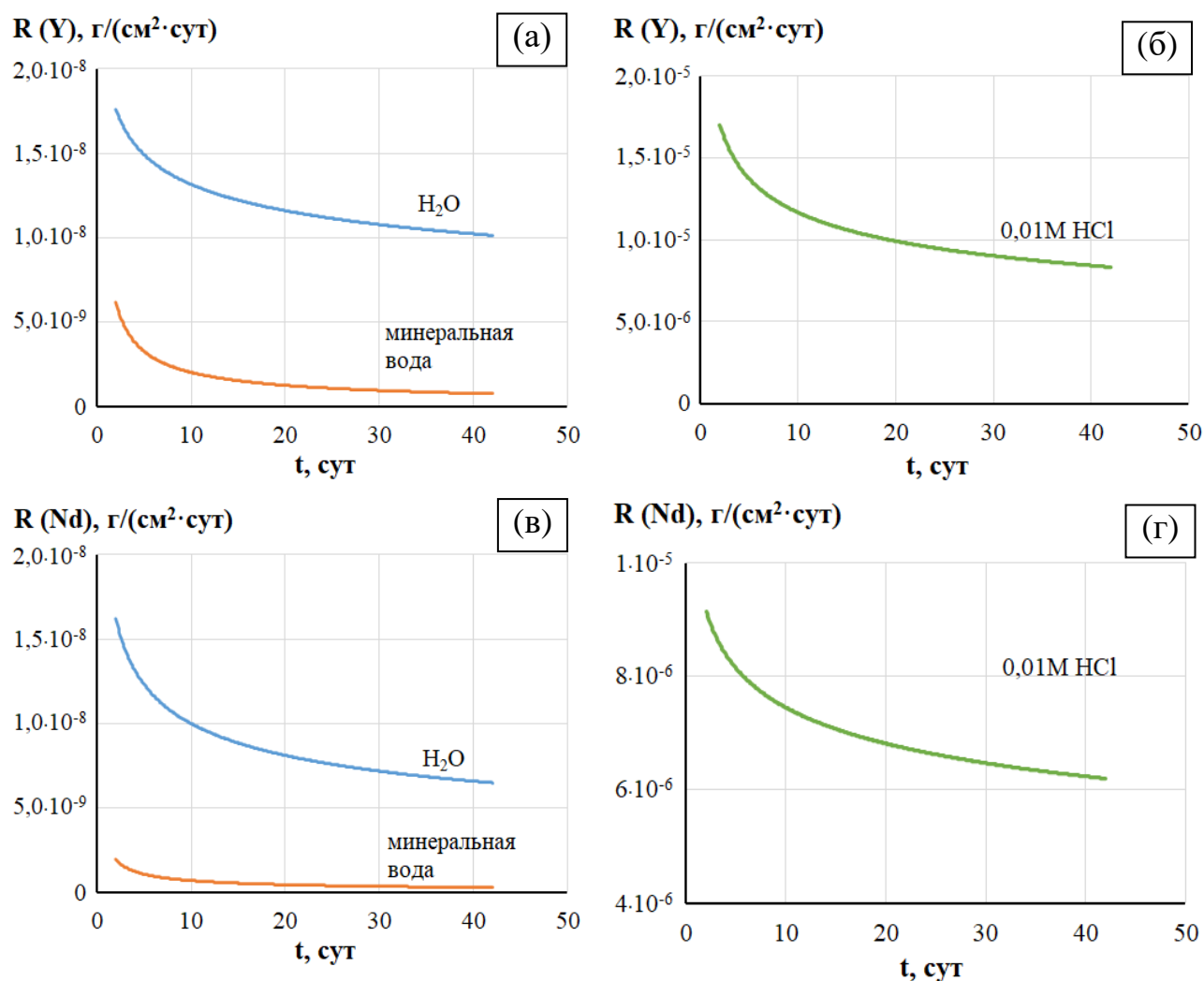


Рисунок 3.84 – Графики зависимости скорости выщелачивания  $R$  иттрия (а, б) и неодима (в, г) от времени  $t$  при  $90^\circ\text{C}$  в различных средах

Следует отметить, что реальная площадь поверхности исследуемых керамик больше, чем рассчитанная из геометрических размеров, ввиду их пористости и шероховатости поверхности. Поэтому полученные значения скорости



выщелачивания катионов несколько превышают реальные и характеризуют их предельную величину.

Выщелачивание катионов при 90 °С (рисунок 3.85) в дистиллированной воде и кислом растворе происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, так как коэффициент  $A$  составляет  $\sim 0,8$  для дистиллированной воды и  $\sim 1,1-1,2$  для 0,01М HCl. Выщелачивание в минеральной воде происходит за счет вымывания с поверхности керамики, так как коэффициент  $A$  составляет минус 0,46 и 0,15.

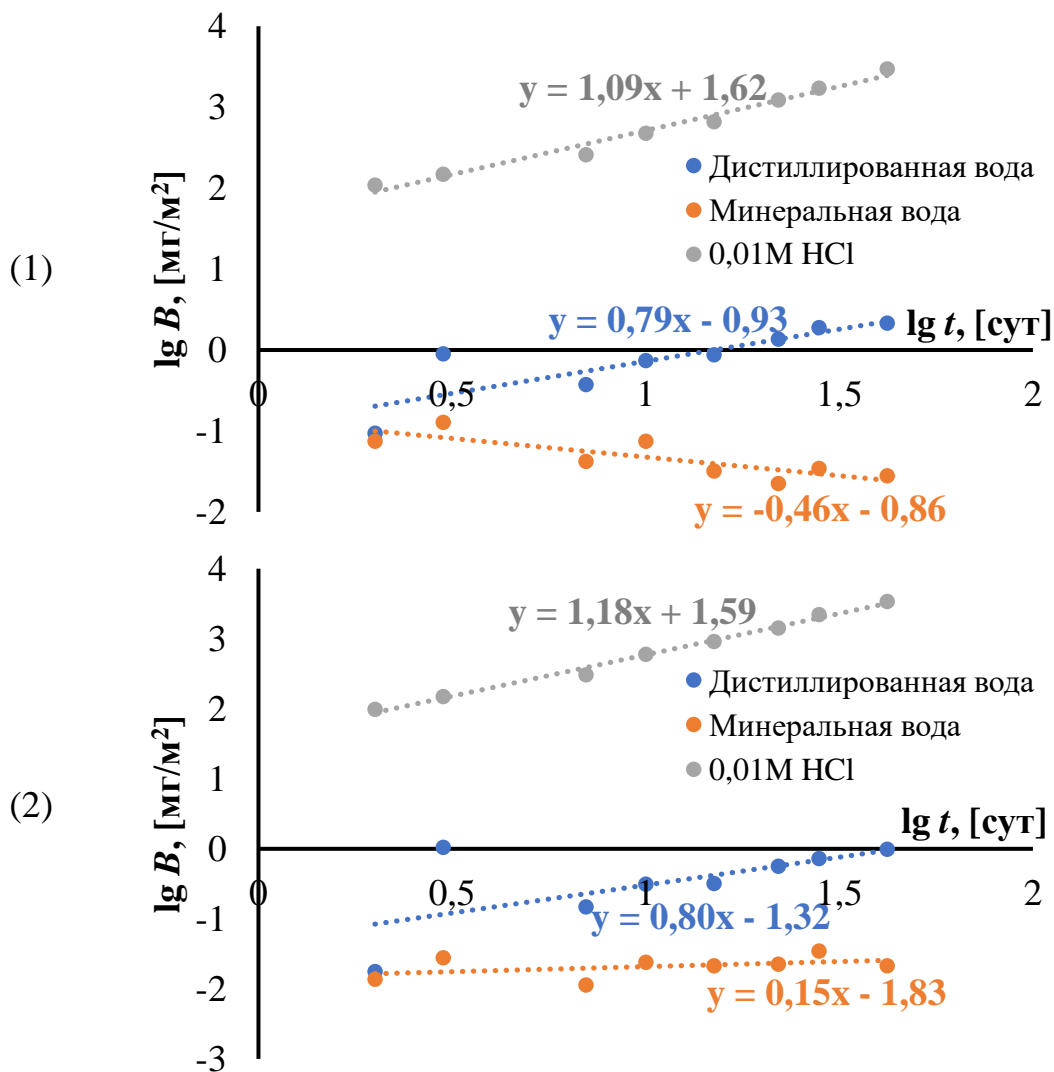


Рисунок 3.85 – Логарифмическая зависимость выхода  $Y$  (1) и  $Nd$  (2) от времени при 90 °С в различных средах

Результаты электронно-микроскопических исследований (рисунок 3.86) свидетельствуют об отсутствии изменений микроструктуры поверхности керамик после испытаний при 90 °С в дистиллированной и минеральной воде, а также в

щелочной среде. После испытаний в 0,01М HCl наблюдалось практически полное исчезновение частиц примесной фазы  $YAlO_3$  (светло-серые зерна), а также образование микропор преимущественно по границам зерен.

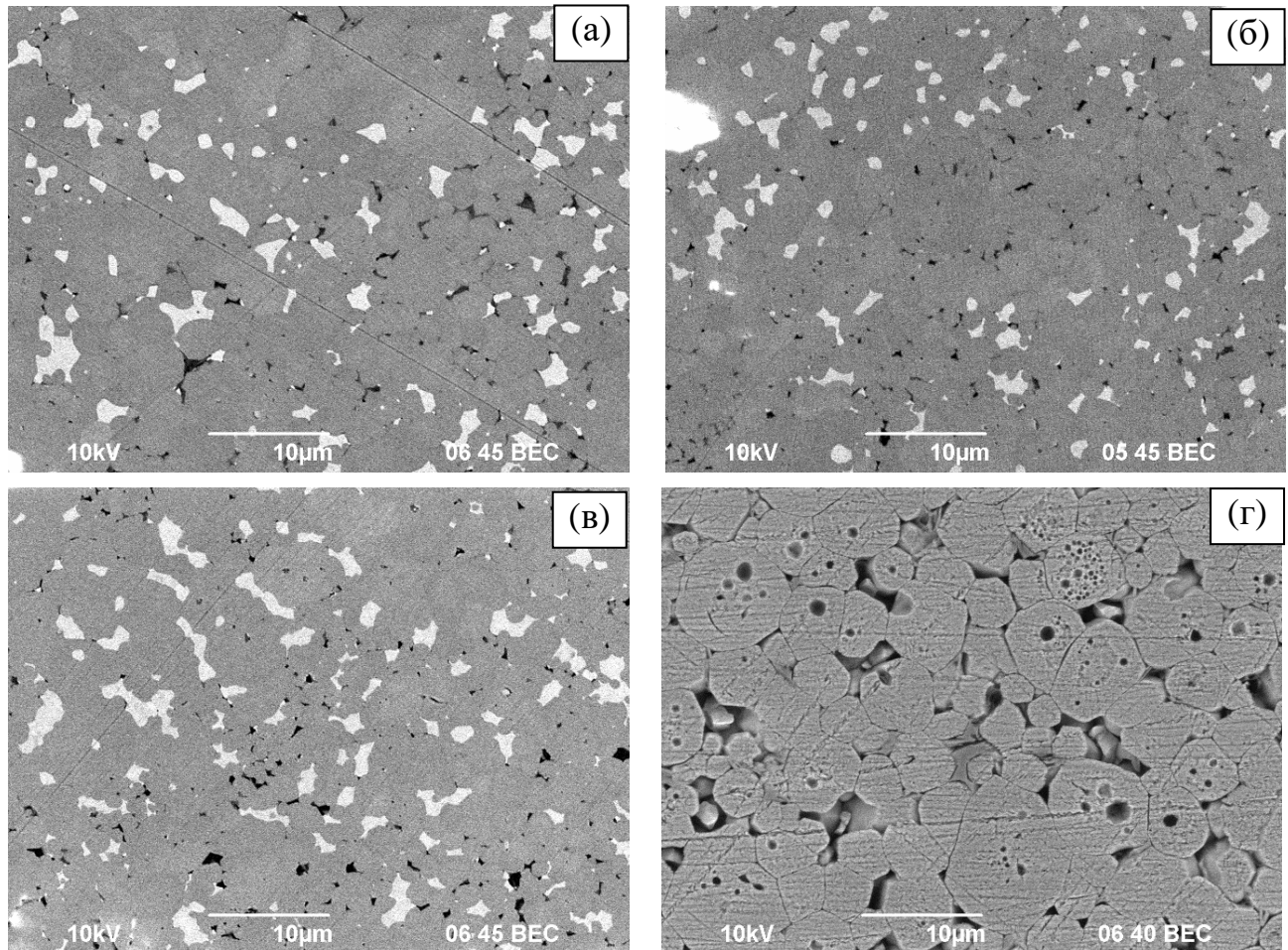


Рисунок 3.86 – Поверхность образцов керамик после гидролитических испытаний в течение 42 сут при 90 °С в дистиллированной (а) и минеральной (б) воде, щелочной (в) и кислой (г) средах

Фазовый состав после испытаний, в целом, не изменился (рисунок 3.87). На дифрактограммах керамики после испытаний в минеральной воде появились дополнительные рефлексы, предположительно относящиеся к фазе оксида магния, образование которого могло являться одной из причин снижения скорости выщелачивания Y и Nd. Также наблюдалось незначительное снижение содержания примесной фазы  $YAlO_3$  (до  $(2 \pm 0,5)$  об.%) после испытаний в кислой среде. Исходя из данных РФА и РЭМ одной из причин резкого увеличения скорости выщелачивания в кислой среде является частичное растворение фазы перовскита в поверхностном слое керамики.

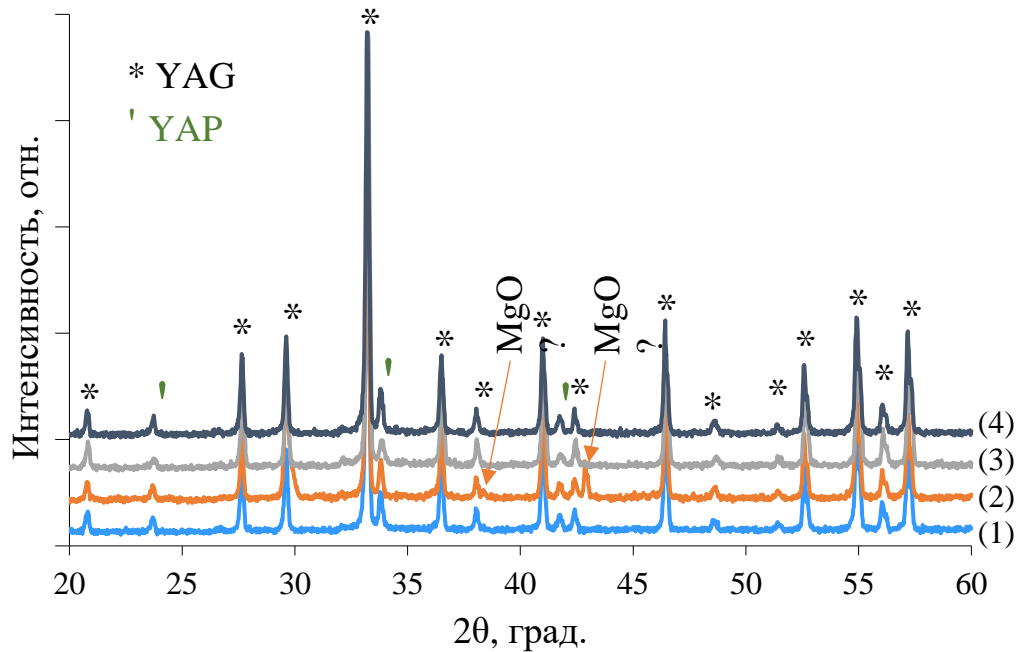


Рисунок 3.87 – Дифрактограммы керамик YAG:Nd после испытаний в дистиллированной воде (1), минеральной воде (2), слабокислом (3) и слабощелочном (4) растворах при 90 °С

### 3.4.3 Влияние облучения на скорость выщелачивания

Выщелачивание керамик YAG:Nd, облученных ионами Хе с флюенсами  $3 \cdot 10^{12}$  и  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , проводили в статическом режиме при 90 °С в дистиллированной воде. Графики изменения нормализованной потери массы  $NL_i$  и скоростей выщелачивания  $R_i$  иттрия и неодима от времени  $t$  приведены на рисунке 3.88.

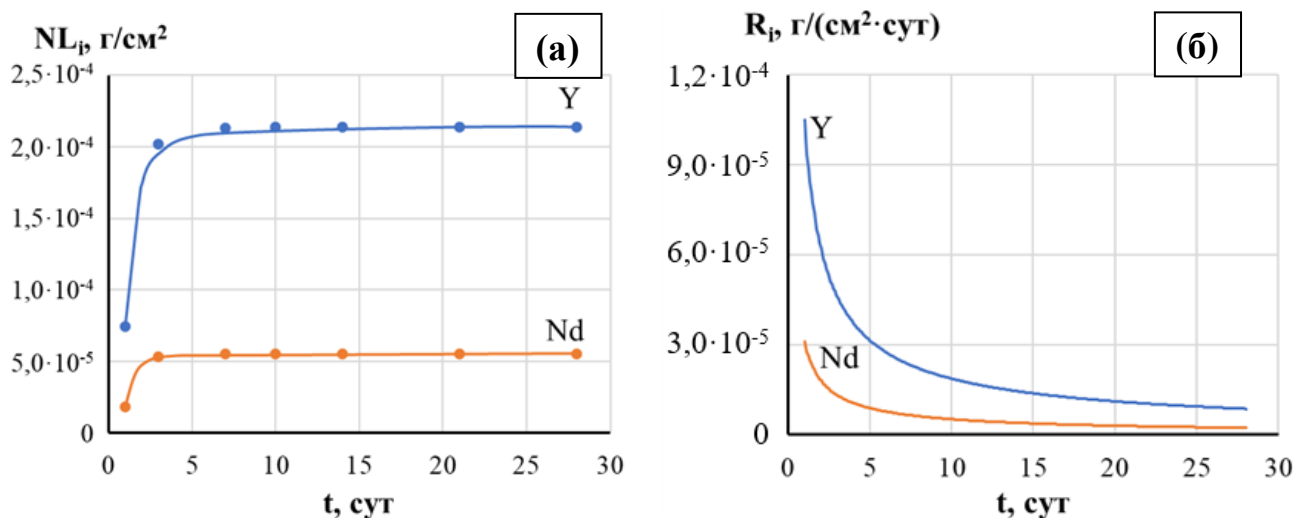


Рисунок 3.88 – Графики зависимости нормализованной потери массы  $NL$  (а) и скорости выщелачивания  $R$  (б) иттрия и неодима от времени  $t$  при 90 °С в дистиллированной воде после облучения Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Проведенные исследования показывают, что облучение оказывает значительное влияние на выщелачивание катионов. Установлено, что скорость выщелачивания иттрия из керамики в дистиллированной воде при 90 °С, облученной ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , возросла в  $\sim 760$  раз, по сравнению с необлученной керамикой, а скорость выщелачивания неодима возросла в  $\sim 310$  раз. Стоит отметить, что основной выход компонентов в раствор происходит за первые трое суток испытаний. После 7 суток испытаний выход катионов снижается в  $\sim 1000$  раз и становится равным выходу компонентов из необлученной керамики в тех же условиях.

Выщелачивание катионов Y и Nd (рисунок 3.89) первые 3 суток происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, а после 3 суток испытаний – за счет вымывания с поверхности керамики.

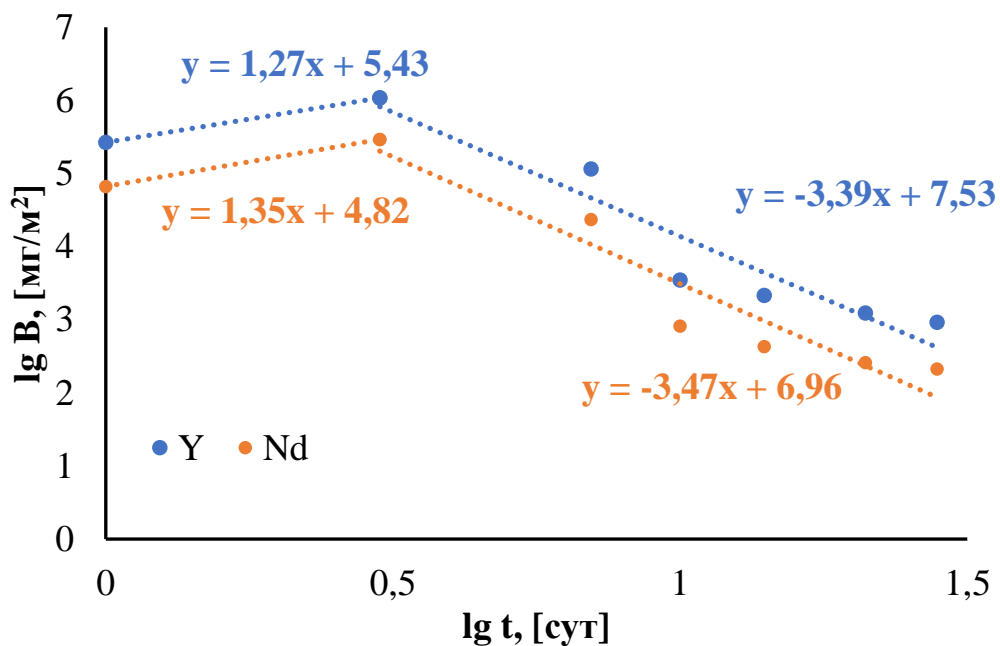


Рисунок 3.89 – Логарифмическая зависимость выхода Y (1) и Nd (2) от времени при 90 °С после облучения Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Результаты электронно-микроскопических исследований (рисунок 3.90) свидетельствуют о значительном изменении микроструктуры поверхности облученных керамик после испытаний при 90 °С в дистиллированной воде. По всей видимости, основной причиной резкого увеличения скорости выщелачивания

катионов на начальном этапе испытаний является растворение деформированного слоя керамики, образовавшегося в результате облучения ионами ксенона.

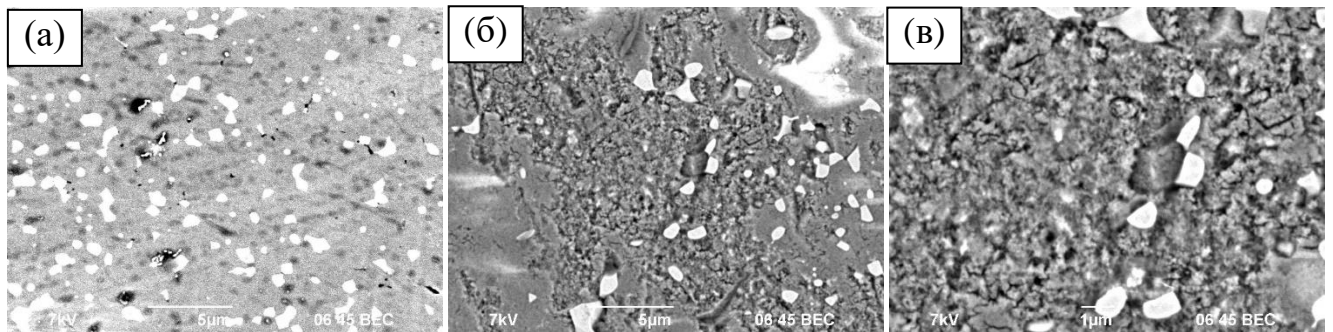


Рисунок 3.90 – Поверхность образцов керамик, облученных ионами Хе с флюенсом  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , до (а) и после (б, в) гидролитических испытаний в течение 28 сут при 90 °С в дистиллированной воде

Данные РФА (рисунок 3.91) подтверждают гипотезу о том, что высокие скорости выщелачивания катионов обусловлены растворением деформированной фазы граната. Несмотря на то, что качественный фазовый состав керамик после испытаний не изменяется, однако наблюдается заметное снижение доли деформированной фазы.

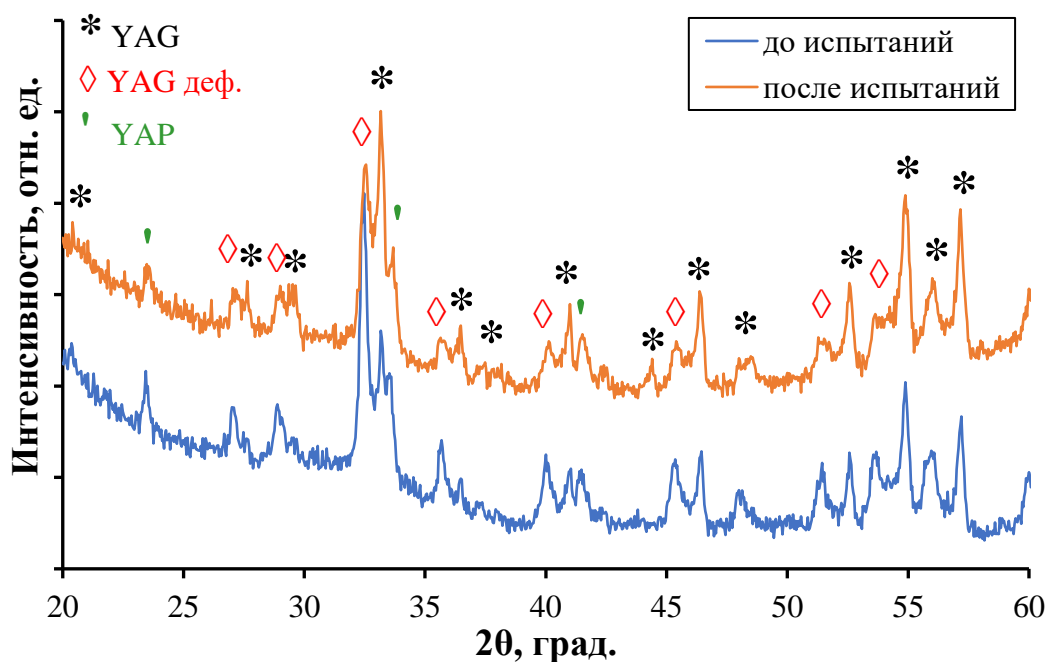


Рисунок 3.91 – Дифрактограммы керамик YAG:Nd, облученных ионами Хе с флюенсами  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , после испытаний в дистиллированной воде при 90 °С

Обобщая результаты исследований химической устойчивости керамики YAG:Nd, можно сделать вывод, что исследуемые керамики обладают высокой гидролитической и химической устойчивостью [143, 218–221], в том числе при высоких температурах и после радиационного повреждения. Наличие бентонитового буфера в хранилище, дающего щелочную реакцию, обеспечит наибольшую устойчивость исследуемых матриц к выщелачиванию.

### 3.5 Заключение к главе 3

Методом соосаждения был получен ряд твердых растворов  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0–0,5$ ). Полученные соединения изоструктурны и относятся к структуре граната. На основе оксида YAG:Nd химико-металлургическим методом были получены композитные порошки с металлами (Ni, W, Mo) и оксидом магния.

Метод ЭИПС позволяет получить керамики и композиты с высокой относительной плотностью за короткие временные промежутки (менее 25 мин). Введение металлов в состав композитов приводит к снижению температур начала и окончания усадки, а также температуры, соответствующей максимуму усадки. Введение всех видов добавок приводит к росту коэффициента трещиностойкости с 1,5 до 1,9–2,6 МПа·м<sup>1/2</sup>. Сравнение микроструктуры композитов YAG:Nd + Mo показывает, что метод химико-металлургического синтеза порошков позволяет получить композиты с микроструктурой, в которой высокопроводящая добавка образует замкнутую сеть вокруг частиц граната.

Фазовый состав керамик и композитов после спекания в целом не меняется. Наблюдается появление фазы, изоструктурной иттрий-алюминиевому перовскиту, с содержанием не более 5 масс.%. В случае композитов с оксидом магния, фазовый состав не сохраняется – гранат реагирует с оксидом магния. При этом наблюдается переход фазы граната из кубической сингонии в тетрагональную, а также образование фазы магний-алюминиевой шпинели.

Повышение коэффициента теплопроводности исследуемых композитов обусловлено формированием микроструктуры, в которой участки с повышенным содержанием высокотеплопроводящей фазы (в настоящем исследовании, Ni, Mo,  $\alpha$ -SiC) образуют замкнутую систему. При добавлении никеля  $\lambda$  практически не изменяется, что обусловлено неравномерным распределением никеля в объеме керамики. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ с высокой теплопроводностью (в отличие от композитов с Mo, в которых уже при содержании 20 об.% добавки наблюдается формирование непрерывной металлической «сетки»). В композитах YAG:Nd + SiC значительное увеличение  $\lambda$  наблюдается при введении 40 об.% добавки. Стоит отметить, что в ходе работы удалось получить композиты, коэффициенты теплопроводности которых превышают коэффициент теплопроводности диоксида урана  $UO_2$ , что позволяет использовать данные материалы в качестве термостойких инертных топливных матриц.

Облучение аргоном почти не влияет на фазовый состав и микроструктуру керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd + 40 об.% Mo/SiC (потеря степени кристалличности менее 6 %, деформация образцов не превышает 0,3 %). В результате облучения ксеноном в исследуемых образцах формируется градиентно-дефектная структура, изменяющаяся при удалении от поверхности облученного образца. Поверхностный слой керамики может быть представлена как композит, состоящий из аморфной фазы, деформированной фазы и недеформированной исходной фазы. Наблюдается значительный сдвиг, уширение и ослабление дифракционных пиков кристаллической фазы граната для облученных керамик и композитов, что говорит о радиационном разбухании, уменьшении размеров областей когерентного рассеяния и аморфизации в процессе облучения. При этом значимых изменений с фазами молибдена и карбида кремния не происходит.

Критический флюенс аморфизации составил  $6,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  для керамики YAG:Nd и  $5,2 \cdot 10^{12}$  и  $9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  – для композитов с SiC и Mo, соответственно. По данным РФА и РЭМ, наибольшая объемная доля аморфной фазы в образцах локализована в поверхностном слое толщиной 5-7 мкм.

Показано, что для облученных ксеноном керамик микротвердость приповерхностных слоев меньше, чем микротвердость центральной части образцов. Микротвердость образцов снижается при увеличении флюенса ионов ксенона. Причиной снижения твердости является низкая твердость аморфной фазы граната и радиационное разбухание кристаллической решетки. Таким образом, методика измерения микротвердости может выступать эффективным методом контроля степени радиационного повреждения поверхности керамик после облучения.

Восстановление кристаллической структуры происходит после отжига при 800 °С, при этом степень восстановления составляет 80 %.

Соединение YAG:Nd устойчиво в течение года под действием внутреннего  $\alpha$ -облучения, которое образуется при распаде  $^{241}\text{Am}$  и  $^{244}\text{Cm}$ , содержащихся в редкоземельно-актинидной фракции ВАО. Накопленная за 1 год доза составляла  $2,29 \cdot 10^6$  Гр ( $2,53 \cdot 10^{15}$   $\alpha$ -распадов/г матрицы).

Керамики на основе оксида YAG:Nd обладают высокой гидролитической и химической устойчивостью, в том числе при высоких температурах и после радиационного повреждения. Основной причиной снижения гидролитической устойчивости при температурах выше 200 °С является разрушение границ зерен – на поверхности образцов наблюдаются следы межкристаллитной коррозии. Исследуемая керамика устойчива в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде наблюдается снижение химической устойчивости за счет растворения примесной перовскитоподобной фазы в приповерхностном слое. Однако наличие бентонитового буфера в хранилище, дающего щелочную реакцию, обеспечит наибольшую устойчивость исследуемой матрицы к выщелачиванию. Причиной увеличения скоростей выщелачивания катионов из облученной керамики является образование в процессе облучения деформированной фазы.



## ВЫВОДЫ

1. Соединения со структурой граната составов  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$ ) получены в форме наноструктурированных порошков методом соосаждения. Методом РФА показано образование непрерывного ряда твердых растворов в исследуемой системе.

2. Впервые методом химико-металлургического синтеза были получены двухфазные композитные порошки состава  $YAG:Nd - x$  об.% Met (Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$ ). Синтезированные наноконпозиционные порошки имеют структуру «ядро–оболочка» и представляют собой наноструктурированные частицы граната, на поверхности которых нанесены нанослои металлической фазы. Изложены новые научно обоснованные технологические решения по получению наноконпозиционных порошков и установлена связь между режимами синтеза и характеристиками порошков  $YAG:Nd - Met$ .

3. На основе оксида  $YAG:Nd$  впервые методом ЭИПС получены наноструктурированные керамики с высокой относительной плотностью (99,1 %). Показано, что в процессе высокоскоростного нагрева до 1400 °C не происходит изменения строения и структуры соединений  $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ . Установлено, что наноструктурное строение порошков позволяет обеспечивать достижение высокой относительной плотности керамик при ЭИПС. Исследовано влияние режимов ЭИПС на параметры микроструктуры и фазовый состав наноструктурированных керамик  $YAG:Nd$ .

4. Впервые методом ЭИПС получены наноструктурированные композиты керамика-металл ( $YAG:Nd - x$  об.% Met, где Met – Mo, Ni, W,  $x = 10, 20, 40$ ) и керамика-керамика ( $YAG:Nd - x$  об.% Cer, где Cer – MgO, SiC,  $x = 5, 10, 20, 30, 40$ ). Относительная плотность наноструктурированных композитов составила 92,1–99,6 %. Показано, что увеличение доли металлов и частиц SiC приводит росту трещиностойкости композитов. Исследована связь между режимами синтеза и спекания, фазовым составом, параметрами микроструктуры и физико-механическими свойствами наноструктурированных композитов  $YAG:Nd - Met$  и

YAG:Nd – Cer. Установлено, что значительный вклад в повышенную трещиностойкость наноструктурированных композитов YAG:Nd – Cer вносят сжимающие внутренние напряжения, формирующиеся при ЭИПС.

5. Изучены теплофизические свойства керамики YAG:Nd, YAG:Nd + Ni, Mo и YAG:Nd + SiC. Показано, что наибольшее влияние на теплофизические свойства оказывает добавка молибдена, причем введение уже 20 об.% Mo позволяет в ~2 раза увеличить коэффициент теплопроводности при 1100 °С (до ~7 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>). Установлено, что для наилучшими теплофизическими свойствами обладают композиты YAG:Nd + Met, в микроструктуре которых участки с повышенным содержанием высокотеплопроводящей металлической фазы образуют замкнутую систему. Полученные данные позволяют рассматривать исследуемые композиты в качестве термостойких инертных топливных матриц.

6. Изучена радиационная стойкость керамик YAG:Nd и композитов YAG:Nd + 40 об.% Mo, SiC под действием ускоренных ионов Ar (E = 46 МэВ) и Хе (E = 148 МэВ) в интервале флюенсов от  $6 \cdot 10^{11}$  до  $1 \cdot 10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>. Исследовано влияния типа ионов, ионного флюенса и температуры отжига на степень аморфизации фазы граната. Показано, что исследуемые соединения характеризуются как радиационно устойчивые и обладают высоким пороговым значением критического флюенса ( $5,2\text{--}9 \cdot 10^{12}$  ионов/см<sup>2</sup> для Хе) при облучении указанными типами ионов. Фаза граната способна восстановиться из аморфного состояния под действием температуры. Введение молибдена способствует значительному увеличению критического флюенса, а также снижает глубину проникновения ТМЗИ.

7. Изучена устойчивость оксида YAG:Nd к внутреннему облучению  $\alpha$ -частицами, образующимися при распаде <sup>241</sup>Am и <sup>244</sup>Cm, которые содержатся в редкоземельно-актинидной фракции ВАО. Установлено, что соединение YAG:Nd устойчиво при действии внутреннего облучения при накопленной за 1 год дозе  $2,29 \cdot 10^6$  Гр ( $2,53 \cdot 10^{15}$   $\alpha$ -распадов/г матрицы).

8. Проведены испытания гидrolитической и химической устойчивости керамик YAG:Nd в статическом режиме при 25, 90, 100, 200, 300 °С в дистиллированной воде, а также при 90 °С в минеральной воде, 0,01М NaOH и

0,01M HCl. Установлено, что исследуемые соединения устойчивы в широком интервале температур. Показано, что наибольшие скорости выщелачивания достигаются в кислой среде и обусловлены растворением примесной фазы перовскита, а наименьшие – в щелочной среде. Предварительное облучение ионами Хе приводит к значительному росту скоростей выщелачивания катионов (Y в ~760 раз, Nd в ~310 раз).

С использованием модели де Гроота - ван дер Слоота определены механизмы выщелачивания Y и Nd из наноструктурированных керамик YAG:Nd. Установлено, что при испытаниях при температурах 25 и 100 °C выщелачивание Y и Nd происходит за счет их диффузии из внутренних слоев керамики, а при повышении температуры испытаний до 200–300 °C – за счет вымывания с поверхности вследствие межкристаллитной коррозии поверхности керамических образцов. Выщелачивание катионов в кислой среде и дистиллированной воде при 90 °C происходит за счет растворения поверхностного слоя керамик, а в минеральной воде – за счет вымывания с поверхности.

Выщелачивание катионов из облученных наноструктурированных керамик YAG:Nd за первые 3 суток происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, а после 3 суток испытаний – за счет вымывания с поверхности керамики (стационарные испытания при комнатной температуре в дистиллированной воде).

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВАО	–	высокоактивные отходы
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	–	дифференциальный термический анализ
ЖРО	–	жидкие радиоактивные отходы
ИАГ	–	иттрий-алюминиевый гранат
ИСП-МС	–	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
КЧ	–	координационное число
МА	–	минорные актиниды
МАГАТЭ	–	Международное агентство по атомной энергии
НАО	–	низкоактивные отходы
ОЯТ	–	отработанное ядерное топливо
ПД	–	продукты деления
пр. гр.	–	пространственная группа
ПЭМ	–	просвечивающая электронная микроскопия
РАО	–	радиоактивные отходы
РЗЭ	–	редкоземельные элементы
РФА	–	рентгено-фазовый анализ
РЭМ	–	растровая электронная микроскопия
САО	–	среднеактивные отходы
ТМЗИ	–	тяжелые многозарядные ионы
ТПЭ	–	трансплутониевые элементы
ЭИПС	–	электроимпульсное плазменное спекание
ЯТЦ	–	ядерный топливный цикл
Ап	–	актиниды
$C_p$ [Дж·г <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> ]	–	удельная теплоемкость
$D$ [мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> ]	–	коэффициент температуропроводности
dpa	–	displacement per atom (смещение на атом)

$E$ [МэВ]	– энергия
$G$ [мкм]	– глубина дифракции
$H_V$ [ГПа]	– микротвердость
$I$	– интенсивность
IMF	– inert matrix fuels (инертные топливные матрицы)
$K_{IC}$ [МПа·м <sup>1/2</sup> ]	– коэффициент трещиностойкости
$\lambda$ [Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> ]	– коэффициент теплопроводности
$L$ [мм]	– усадка образца
$Ln$	– лантаноиды
MCC	– Materials Characterization Center (Центр по определению характеристик и свойств материалов (Министерства энергетики США))
$(NL)_i$ [г/см <sup>2</sup> ]	– нормализованная потеря массы элемента $i$
$\rho$	– плотность
$P$ [МПа]	– давление
PDF	– Powder Diffraction File (База данных данных порошковой дифракции)
$R_i$ [г/(см <sup>2</sup> ·сут)]	– скорость выщелачивания элемента $i$
$\sigma_z$ [барн]	– сечение захвата
$S$ [мм/с <sup>2</sup> ]	– скорость усадки образца
$t$	– время
$T_{1/2}$	– период полураспада
$T$	– температура
$V_n$ [°С/мин]	– скорость нагрева

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donald, I. W. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses / I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor // *Journal of Materials Science*. – 1997. – Т. 32. – С. 5851–5887.
2. Stefanovsky, S. V. Nuclear waste forms / S. V. Stefanovsky, S. V. Yudintsev, R. Gieré, G. R. Lumpkin // *Energy, Waste and Environment: Geological Society of London Special Publications*. – 2004. – V. 236. – P. 37–63.
3. Caurant, D. Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Immobilization / D. Caurant, O. Majerus // *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. – 2021. – V. 2. – P. 762–789.
4. Maslakov, K. I. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Murataite Ceramics Containing Lanthanides / K. I. Maslakov, Y. A. Teterin, O. I. Stefanovskaya, S. N. Kalmykov, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, S. S. Danilov, S. V. Yudintsev, B. F. Myasoedov // *Radiochemistry*. – 2021. – V. 63. – P. 801–810.
5. Vance, E. R. Immobilization of high-level radioactive waste and used nuclear fuel for safe disposal in geological repository systems / E. R. Vance, B. D. Begg, D. J. Gregg; ed. by M. J. Apted, J. Ahn. // *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste (Second Edition)* – Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy, 2017. – 802 p. – Библиогр.: с. 269–295.
6. Liu, B. Minor actinide transmutation characteristics in AP1000 / B. Liu, R. Jia, R. Han [et al.] // *Annals of Nuclear Energy*. – 2018. – V. 115. – P. 116–125.
7. Orlova, A.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization / A.I. Orlova, M.I. Ojovan // *Materials*. – 2019. – V. 12. – № 16. – P. 2638.
8. Neeft, E.A.C. The EFTTRA-T3 Irradiation Experiment on Inert Matrix Fuels / E. A. C. Neeft, K. Bakker, R. P. C. Schram [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – V. 320. – P. 106–116.
9. Livshits, T.S. Isomorphism of actinides and REE in synthetic ferrite garnets / T.S. Livshits // *Geology of Ore Deposits*. – 2010. – V. 52. – P. 46–57.

10. Томилин, С. В. Радиационная и химическая устойчивость алюмоиттриевого граната / С. В. Томилин, А. А. Лизин, А. Н. Лукиных, Т. С. Лившиц // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – №2. – С. 162–165.

11. Лившиц, Т. С. Устойчивость искусственных ферритных гранатов с актиноидами и лантаноидами в водных растворах / Т. С. Лившиц // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 535–547.

12. Федеральный закон от 20 октября 1995 г. N 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии (с изменениями на 28 июня 2022 года)». URL: <http://docs.cntd.ru/document/9014484>

13. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 26 апреля 2010 г. N 40 «Об утверждении СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) (с изменениями на 16 сентября 2013 года)». - URL: <http://docs.cntd.ru/document/902214068>

14. Поляков, А. С. Переработка, хранение и захоронение радиоактивных отходов ядерного топливного цикла / А. С. Поляков, В. В. Куличенко; под общ. ред. А. М. Петросьянца. // Атомная наука и техника СССР – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 312 с. – Библиогр.: с. 174.

15. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. МАГАТЭ, Вена, 2005 – 230 с. URL: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/37/024/37024227.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/37/024/37024227.pdf?r=1)

16. Логунов, М. В. Разработка и опытно-промышленные испытания комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на ФГУП ПО «Маяк» / М. В. Логунов, Е. Г. Дзекун, А. С. Скобцов, А. И. Курочкин, Ю. В. Глаголенко, С. И. Ровный, В. Н. Романовский, В. М. Есимантовский // Вопросы радиационной безопасности – 2008. – Т. 4. – № 52. – С. 3–15.

17. Salvatores, M. Radioactive waste portioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges / M. Salvatores, G. Palmiotti // Progress in Particle and Nuclear Physics. – 2011. – V. 66. – № 1. – P. 144–166.

18. Дмитриев, С. А. Обращение с радиоактивными отходами / С. А. Дмитриев, С. В. Стефановский – М.: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 125 с.

19. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) №242 от 25.06.2015, Ростехнадзор. URL: <https://docs.cntd.ru/document/420285868?ysclid=lhs6103i2a207555844>.

20. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14) (утв. Приказом Ростехнадзора РФ № 572 от 15.12.2014), Ядерная и радиационная безопасность. – 2015. – № 3 (77). – С.59–82.

21. Обручиков, А. В. Обращение с радиоактивными отходами // А. В. Обручиков, Е. А. Тюпина – М.: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 188 с.

22. Ojovan, M. I. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilization / M. I. Ojovan, S. V. Yudintsev // Open Ceramics. – 2023. – V. 14. – P. 100355.

23. Trocellier, P. Immobilization of radionuclides in single-phase crystalline waste forms: A review on their intrinsic properties and long term behaviour / P. Trocellier // Annales de Chimie Science des Matériaux. – 2000. – V. 25. – № 5. – P. 321–337.

24. Salvatores, M. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: achievements and challenges / M. Salvatores, G. Palmiotti // Progress in Particle and Nuclear Physics. – 2011. – V. 66. – № 1. – P. 144–166.

25. Frieß, F. Inert-matrix fuel for transmutation: Selected mid- and long-term effects on reprocessing, fuel fabrication and inventory sent to final disposal / F. Frieß, W. Liebert // Progress in Nuclear Energy. – 2022. – V. 145. – P. 104106.

26. Кобеко, П. П. Аморфные вещества. Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел / П. П. Кобеко – Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1952. – 435 с.



27. Ojovan, M. I. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization / M. I. Ojovan, W. E. Lee // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2011. – V. 42. – P. 837–851.
28. Ojovan, M. I. New developments in glassy nuclear wasteforms / M. I. Ojovan, W. E. Lee – Hauppauge, New York (USA): Nova Science Publishers, 2007. – 131 p.
29. Lutze, W. Silicate glasses / W. Lutze W., R. C. Ewing // *Radioactive waste forms for the future*. – Amsterdam etc.: Elsevier Science Publishers B. V., 1988. – 1–159 p.
30. Sombret, C. G. The vitrification of high-level wastes in France: from the lab to industrial plants / C. G. Sombret // *BNS/OECD-NEA Symposium on the safety of the nuclear fuel cycle*. – Brussels, 1993. – P. 1–10.
31. Ojovan, M. I. An introduction to nuclear waste immobilisation / M. I. Ojovan, W. E. Lee – Oxford: Elsevier, 2005. – 250 p.
32. Jantzen, C. M. Durable glass for thousands of years / C. M. Jantzen, K. G. Brown, J. B. Pickett // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2011. – V. 1. – P. 38–62.
33. Pegg, I. L. Turning nuclear waste into glass / I. L. Pegg // *Physics Today*. – 2015. – V. 68. – P. 33–39.
34. Donald, I. W. Vitrification of radioactive and hazardous wastes / I. W. Donald // *The science and technology of inorganic glasses and glass-ceramics*. – Sheffield: Society of Glass Technology, 2016. – P. 261–300.
35. Gribble, N. R. The Impact of Increased Waste Loading on Vitrified HLW Quality and Durability / N. R. Gribble, R. Short, E. Turner [et al.] // *MRS Online Proceedings Library*. – 2009. – V. 1193. – P. 283.
36. Veal, B. W. Actinides in silicate glasses / B. W. Veal, J. N. Mundy, D. J. Lam; ed. by A. J. Freeman // *Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides*. – Amsterdam: North-Holland, 1987 (V. 5). – 385 p. – Библиогр.: с. 271–309.
37. Marples, J.A.C. The preparation, properties, and disposal of vitrified high level waste from nuclear fuel reprocessing / J.A.C. Marples // *Glass Technology*. – 1988. – V. 29. – № 6. – P. 230–247.

38. Montel, J. M. Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste / J. M. Montel // *Comptes Rendus Geoscience*. – 2011. – V. 343. – P. 230–236.
39. Wen, M. F. Cooperation solidification of cesium and strontium / M. F. Wen, B. Yu, M. Luo, J. Chen. // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 482–484. – P. 58–61.
40. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А. А. Вашмана и А. С. Полякова. – М., ЦНИИАтоминформ, 1997 – 172 с.
41. Александрова, Е. В. Исследование стабильности алюмофосфатных стёкол – матриц для иммобилизации радиоактивных отходов / Е. В. Александрова, В. И. Мальковский, С. В. Юдинцев // *Доклады академии наук*. – 2018. – Т. 482. – №6. – С. 693–697.
42. Ojovan, M. I. Immobilisation of Radioactive Waste in Glass / M. I. Ojovan, W. E. Lee // *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation (Second Edition)* – Oxford: Elsevier, 2014. – 376 p. – Библиогр.: с. 245–282.
43. Kidari, A. Lanthanum and Neodymium Solubility in Simplified  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  High Level Waste Glass / A. Kidari, J.-L. Dussossoy, E. Brackx, D. Caurant, M. Magnin, I. Bardez-Giboire // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – V. 95. – P. 2537–2544.
44. Стефановский, С.В. Фазовый состав и структура стекломатериалов на натрий-алюмофосфатной основе, содержащих оксиды редкоземельных элементов / С.В. Стефановский, О.И. Стефановская, Д.В. Семенова // *Радиоактивные отходы*. – 2018. – № 1(2). – С. 97–101.
45. Orlova, A.I. Crystalline phosphates for HLW immobilization – composition, structure, properties and production of ceramics. Spark Plasma Sintering as a promising sintering technology / A.I. Orlova // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – V. 559. – P. 153407.
46. Wang, Z. Preparation and irradiation stability of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlore high-entropy ceramic for immobilization of high-level nuclear waste / Z. Wang, C. Zhu, H. Wang, M. Wang, C. Liu, D. Yang, Y. Li // *Journal of Nuclear Materials*. – 2023. – V. 574. – P. 154212.

47. Zhang, Y. Current advances on titanate glass-ceramic composite materials as waste forms for actinide immobilization: A technical review / Y. Zhang, L. Kong, M. Ionescu, D. J. Gregg // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – V. 42. – № 5. – P. 1852–1876.
48. Урусов, В.С. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2 / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин– М.: Учеб. пособие / Изд-во Московского университета, 2005 – 125 с.
49. Bodu, R. E. Sur l'existence d'anomalies isotopiques rencontrées dans l'uranium du Gabon / R. E. Bodu, H. Bouzigues, N. Morin, J. P. Pfiffelmann // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. – 1972. – V. 275D. – P. 1731–1734.
50. Cowan, G. A. A natural fission reactor / G. A. Cowan // *American Scientific*. – 1976. – V. 235. – P. 36–47.
51. Hatch, L. Ultimate disposal of radioactive wastes / L. Hatch // *American Scientist*. – 1953. – V. 41. – № 3. – P. 410–421.
52. McCarthy, G. Quartz-Matrix Isolation of Radioactive Wastes / G. McCarthy // *Journal of Materials Science*. – 1973. – V. 8. – P. 1358–1359.
53. McCarthy, G. Ceramic nuclear waste forms: I. Crystal chemistry and phase formation / G. McCarthy, M.T. Davidson // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1975. – V. 54. – № 9. – P. 782–786.
54. Roy, R. Ceramic science of nuclear waste fixation / R. Roy // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1975. – V. 54. – P. 459.
55. Roy, R. Rational Molecular Engineering of Ceramic Materials / R. Roy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1977. – V. 60. – № 7–8. – P. 350–363.
56. Ringwood, A. E. The SYNROC processes: A Geochemical Approach to Nuclear Waste Immobilisation / A. E. Ringwood, S. Kesson, N. Ware [et al.] // *Geochemical Journal*. – 1979. – V. 13. – № 4. – P. 141–165.
57. Ringwood, A. E. Immobilisation of high-level nuclear reactor wastes in SYNROC: A current appraisal / A. E. Ringwood, V. M. Oversby, S. E. Kesson [et al.] // *Nuclear and Chemical Waste Management*. – 1981. – V. 2. – № 4. – P. 287–305.
58. Ringwood, A. E. Synroc / A. E. Ringwood, S. E. Kesson, K. D. Reeve [et al.]; ed. by W. Lutze, R. C. Ewing // In Book “Radioactive waste forms for the future”. –

North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio: Elsevier, 1988. – 712 p. – Библиогр.: с. 233–334.

59. Campbell, J. H. Immobilization of High-Level Defense Wastes in SYNROC-D: Recent Research and Development Results on process Scale-Up / J. H. Campbell, R. B. Rozsa, C. L. Hoenig // Treatment and handling of radioactive wastes. – 1983. – P. 318–324.

60. Ryerson, F. J. Microstructure and Mineral Chemistry of Synroc-D / F. J. Ryerson // Journal of the American Ceramic Society. – 1983. – V. 66. – № 9. – P. 629–636.

61. Kesson, S. E. Immobilization of HLW in Synroc-E / S. E. Kesson, A. E. Ringwood // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1984. – V. 26. – P. 507–512.

62. Dandeneau, Ch. S. Comparison of structure, morphology, and leach characteristics of multi-phase ceramics produced via melt processing and hot isostatic pressing / Ch. S. Dandeneau, T. Hong, K. S. Brinkman [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V. 502. – P. 113–122.

63. Begg, B. D. The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite / B. D. Begg, E. R. Vance, S. D. Conradson // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – V. 271–273. – P. 221–226.

64. Zhang, Y. Zirconolite-rich titanate ceramics for immobilisation of actinides – Waste form/HIP can interactions and chemical durability / Y. Zhang, M. W. A. Stewart, H. Li [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 395. – P. 69–74.

65. Vance, E. R. Incorporation of radionuclides in crystalline titanates / E. R. Vance, D. K. Agrawal // Nuclear and Chemical Waste Management. – 1982. – V. 3. – P. 229–234.

66. Zhang, Y. Pyrochlore based glass-ceramics for the immobilization of actinide-rich nuclear wastes: From concept to reality / Y. Zhang, Z. Zhang, G. Thorogood, E. R. Vance // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 432. – № 1–3. – P. 545–547.

67. Hsieh, Y.-H. Thermal footprint of a geological disposal facility containing EURO-GANEX wasteforms / Y.-H. Hsieh, M. J. D. Rushton, P. C. M. Fossati, W. E. Lee // *Progress in Nuclear Energy*. – 2020. – V. 118. – P. 103065.

68. Amoroso, J. W. Cold crucible induction melter test for crystalline ceramic waste form fabrication: A feasibility assessment / J. W. Amoroso, J. Marra, Ch. S. Dandeneau, [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 486. – P. 283–297.

69. Lutze, W. F. Radioactive waste forms for the future / W. F. Lutze, R. C. Ewing – North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio: Elsevier, 1988 – 712 p.

70. Dacheux, N. Investigations of systems  $\text{ThO}_2\text{-MO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  (M=U, Ce, Zr, Pu). Solid solutions of thorium–uranium (IV) and thorium–plutonium (IV) phosphate-diphosphate / N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet // *Journal of Nuclear Materials*. – 1998. – V. 252. – № 3. – P. 179–186.

71. Brandel, V. Studies on the Chemistry of Uranium and Thorium Phosphates. Thorium Phosphate Diphosphate: A Matrix for Storage of Radioactive Wastes / V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet // *Radiochemistry*. – 2001. – V. 43. – № 1. – P. 16–23.

72. Anantharamulu, N. A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials / N. Anantharamulu, K.K. Rao, G. Rambabu [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2011. – V. 46. – № 9. – P. 2821–2837.

73. Orlova, A. I. Isomorphism in crystalline phosphates of the  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  structural type and radiochemical problems / A.I. Orlova // *Radiochemistry*. – 2002. – V. 44. – № 5. – P. 423–445.

74. Clavier, N. Crystal chemistry of the monazite structure / N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – V. 31. – № 6. – P. 941–975.

75. Stefanovsky, S. V. Nuclear Waste Forms / S. V. Stefanovsky, S. V. Yuditsev, R. Gieré, G. R. Lumpkin // Geological Society, London: Special Publications. – 2004. – V. 236. – P. 37–63.

76. Лаверов, Н. П. Изменение окружающей среды и климата: природные и связанные с ними техногенные катастрофы. Т.5: Изоляция отработавших ядерных

материалов: геолого-геохимические основы / Н. П. Лаверов, В. И. Величкин, Б. И. Омеляненко [и др.]. – М.: ИГЕМ РАН, 2008. – 256 с.

77. Roy, R. [NZP], a new radiophase for ceramic nuclear waste forms / R. Roy, E. R. Vance, J. A. Alamo // *Materials Research Bulletin*. – 1982. – V. 17. – № 5. – P. 585–589.

78. Ewing, R. C. Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance / R. C. Ewing, L. M. Wang // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2002. – V. 43. – P. 673–699.

79. Aatiq, A. Structure of two new  $K_2SnX(PO_4)_3$  ( $X = Cr, In$ ) Langbeinite-type phases / A. Aatiq, H. Bellefqih, A. Marchoud [et al.] // *Journal of Materials and Environmental Science*. – 2017. – V. 8. – № 8. – P. 2940–2945.

80. Орлова, А. И. Разработка минералоподобных материалов на основе фосфатов и сложных оксидов для иммобилизации ВАО. Кристаллохимическая концепция / А. И. Орлова // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2015. – № 3 (79). – С. 67–76.

81. Neumeier, S. New insights into phosphate based materials for the immobilisation of actinides, *Radiochim* / S. Neumeier, Y. Arinicheva, Y. Ji [et al.] // *Acta*. – 2017. – V. 105. – № 11. – P. 1–24.

82. Schlenz, H. Phosphates as safe containers for radionuclides / H. Schlenz, S. Neumeier, A. Hirsch, L. Peters; ed. by S. Heuss-Ablicher, G. Amthauer, M. John // *Highlight in applied mineralogy*. – Berlin, Boston: De Gruyter, 2017. – 344 p. – Библиогр.: с. 171–195.

83. Zhao, X. The structure properties, defect stability and excess properties in Am-doped  $LnPO_4$  ( $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) monazites / X. Zhao, Y. Li, Y. Teng [et al.] // *Journal of Alloy and Compounds*. – 2019. – V. 806. – P. 113–119.

84. Wang, Y. Crystal structure, mechanical and thermophysical properties of  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Zr_{4-x}Sn_xP_6O_{24}$  ceramics / Y. Wang, Y. Zhou, N. Tong [et al.] // *Journal of Alloy and Compounds*. – 2019. – V. 784. – P. 8–15.

85. Стефановский, С. В. Характеристика титанатно-цирконатного пироклора, синтезированного индукционным плавлением в холодном тигле как матрицы для

иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции высокоактивных отходов / С. В. Стефановский, И. А. Князев, Б. Ф. Мясоедов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – Т. 3. – С. 70–76.

86. Юдинцев, С. В. Пироклоровая матрица для изоляции РЗЭ-актинидной фракции отходов переработки отработанного ядерного топлива / С. В. Юдинцев, С. В. Стефановский, Б. С. Никонов // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 454. – № 2. – С. 211–215.

87. Юдинцев, С. В. Поведение редкоземельных пироклоров и перовскитов при ионном облучении / С. В. Юдинцев, Т. С. Лившиц, Дж. Джанг, Р. Ч. Юинг // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 461. – № 1. – С. 75–81.

88. Юдинцев, С. В. Кюриосодержащий станнатный пироклор: устойчивость к радиации и выщелачиванию в воде / С. В. Юдинцев, С. В. Томилин, Т. С. Лившиц [и др.] // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 2. – С. 219–223.

89. Pakhomova, A. S. Synthesis murataite-3C, a complex form for long-term immobilization of nuclear waste: crystal structure and its comparison with natural analogues / A. S. Pakhomova, S. V. Krivovichev, S. V. Yudintsev, S. V. Stefanovsky // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. – 2013. – V. 228. – № 3. – P. 151–156.

90. Pakhomova, A. S. Polysomatism and structural complexity: structure model for murataite-8C, a complex crystalline matrix for the immobilization of high-level radioactive waste / A. S. Pakhomova, S. V. Krivovichev, S. V. Yudintsev, S. V. Stefanovsky // *European Journal of Mineralogy*. – 2016. – V. 28. – № 1. – P. 205–214.

91. Лаверов, Н. П. Искусственные минералы со структурой пироклора и граната: матрицы для иммобилизации актинидсодержащих отходов / Н. П. Лаверов, С. В. Юдинцев, Т. С. Лившиц [и др.] // *Геохимия*. – 2010. – Т. 48. – № 1. – С. 3–16.

92. Zimina, G. V. Synthesis and study of yttrium aluminum garnet doped with neodymium and ytterbium, Russ / G. V. Zimina, A. V. Novoselov, I. N. Smirnova [et al.] // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 55. – № 12. – P. 1833–1836.

93. Zhang, S. Rapid synthesis of Nd-doped  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  garnet waste forms by microwave sintering / S. Zhang, L. Wang, B. Xu [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 15. – P. 21924–21933.
94. Konovalov, E. E. On immobilization of high-level waste in an Y–Al garnet-based cermet matrix in SHS conditions / E. E. Konovalov, A. I. Lastov, N. A. Nerozin // *Nuclear Energy and Technology*. – 2015. – V. 1. – № 2. – P. 103–106.
95. Стефановский, С. В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов / С. В. Стефановский, С. В. Юдинцев // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85. – № 9. – С. 962–994.
96. Stefanovsky, S. V. Phase partitioning and uranium speciation in brannerite-based ceramics / S. V. Stefanovsky, S. V. Yudintsev, A. A. Shiryaev [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – # 2. – P. 771–777.
97. Юдинцев, С. В. Браннерит,  $\text{UTi}_2\text{O}_6$ : кристаллохимия, синтез, свойства, применение для иммобилизации актинидных отходов / С. В. Юдинцев, С. В. Стефановский, М. С. Никольский [и др.] // *Радиохимия*. – 2016. – Т. 58. – № 4. – С. 333–348.
98. Юдинцев, С. В. Титанаты лантанидов – потенциальные матрицы для иммобилизации актинидных отходов / С. В. Юдинцев // *Доклады академии наук*. – 2015. – Т. 460. – № 4. – С. 453–458.
99. Юдинцев, С. В. Потенциальные матрицы для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции высокоактивных отходов в системе  $\text{P3Э}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – $\text{P3Э}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / С. В. Юдинцев, С. В. Стефановский, Б. С. Никонов [и др.] // *Радиохимия*. – 2015. – Т. 57. – № 2. – С. 161–171.
100. Livshits, T. S. New Titanate Matrices for Immobilization of REE-actinide high-level waste / T. S. Livshits, J. Zhang, S. V. Yudintsev, S. V. Stefanovsky // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2015. – V. 304. – # 1. – P. 47–52.
101. Yudintsev, S. V. Ion-beam irradiation and  $^{244}\text{Cm}$ -doping investigations of the radiation response of actinide-bearing, crystalline waste forms / S. V. Yudintsev, A. A. Lizin, T. S. Livshits [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2015. – V. 30. – # 9. – P. 1516–1528.



102. Menzer, G. Die kristallstruktur der Granate / G. Menzer // Zeitschrift für Kristallographie. – 1928. – V. 69. – P. 300–396.
103. Geller, S. Crystal chemistry of the garnets / S. Geller // Zeitschrift für Kristallographie. – 1967. – V. 125. – P. 1–47.
104. Костов, И. Минералогия / И. Костов; под. ред. В.И. Смирнова. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – С. 317–319.
105. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко; под. ред. В.С. Урусова. – М.: КДУ, 2005. – С. 429.
106. Брэгг, У. Л. Кристаллическая структура минералов. Т. 1 / У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. – Пер. с англ. М.: Мир, 1967. – 391 с.
107. Bernuy-Lopez, C. Atmosphere controlled processing of Ga-substituted garnets for high Li-ion conductivity ceramics / C. Bernuy-Lopez, W. Manalastas, J. Miguel [et al.] // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. – P. 3610–3617.
108. Li, Y. Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering / Y. Li, Z. Wang, C. Li [et al.] // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 248. 642–646.
109. Thangadurai, V. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review / V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – P. 4714–4727.
110. Ohta, S. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ) / S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 3342–3345.
111. Nakayama, M. First-principles density functional calculation of electrochemical stability of fast Li ion conducting garnet-type oxides / M. Nakayama, M. Kotobuki, H. Munakata [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – V. 14. – P. 10008.
112. Kumazaki, S. High lithium ion conductive  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  by inclusion of both Al and Si / S. Kumazaki, Y. Iriyama, K.-H. Kim [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2011. – V. 13. – P. 509–512.

113. Hanc, E. On fabrication procedures of Li-ion conducting garnets / E. Hanc, W. Zając, L. Lu [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 248. – P. 51–60.
114. Yamada, H. Influence of strain on local structure and lithium ionic conduction in garnet-type solid electrolyte / H. Yamada, T. Ito, R. Hongahally Basappa, R. Bekarevich, K. Mitsuishi // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 368. – P. 97–106.
115. Duan, H. Stability of garnet-type Li ion conductors: An overview / H. Duan, H. Zheng, Y. Zhou [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 318. – P. 45–53.
116. Ramakumar, S. Lithium garnets: Synthesis, structure,  $\text{Li}^+$  conductivity,  $\text{Li}^+$  dynamics and applications / S. Ramakumar, C. Deviannapoorani, L. Dhivya [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 88. – P. 325–411.
117. Goldman, A. *Modern Ferrite Technology* / A. Goldman. – second ed. – Pittsburgh, PA: Springer, 2006. – 438 p.
118. Mallmann, E. J. J. Yttrium iron garnet: properties and applications review / E. J. J. Mallmann, A. S. B. Sombra, J. C. Goes, P. B. A. Fechine // *Solid State Phenomena*. – 2013. – V. 202. – P. 65–96.
119. Zvezdin, A. K. *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials* / A. K. Zvezdin, V. A. Kotov. – New York: Taylor & Francis Group, 1997. – 404 p.
120. Adam, J. D. Ferrite devices and materials / J. D. Adam, L. E. Davis, G. F. Dionne [et al.] // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 2002. – V. 50. – P. 721–737.
121. Selvi, M. Magnetodielectric coupling in multiferroic holmium iron garnets / M. Selvi, D. Chakraborty, C. Venkateswaran // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 423. – P. 39–45.
122. Özgür, Ü. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties / Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2009. – V. 20. – P. 789–834.
123. Grasset, F. Effects of ball milling on the grain morphology and the magnetic properties of  $\text{Gd}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  garnet compound / F. Grasset, S. Mornet, J. Etourneau [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 359. – P. 330–337.

124. Ramesh, T. Nanocrystalline gadolinium iron garnet for circulator applications / T. Ramesh, R.S. Shinde, S.R. Murthy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – V. 324. – P. 3668–3673.
125. Zhang, G.-Y. Faraday rotation spectra of bismuth-substituted rare-earth iron garnet crystals in optical communication band / G.-Y. Zhang, X.-W. Xu, T.-C. Chong // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 95. – P. 5267–5270.
126. Tholkappiyan, R. Tuning the composition and magnetostructure of dysprosium iron garnets by Co-substitution: an XRD, FT-IR, XPS and VSM study / R. Tholkappiyan, K. Vishista // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 351. – P. 1016–1024.
127. Liu, G. H. Ce:YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: thickness effects and high temperature performance / G. H. Liu, Z. Z. Zhou, Y. Shi [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – V. 139. – P. 480–482.
128. Ho-June, B. Solvothermally grown  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  colloidal nanocrystals: spectral variations and white LED characteristics / B. Ho-June, S. Woo-Seuk, K. Yong-Seog, Y. Heesun // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – V. 43. – № 19. – P. 195401.
129. Wei, N. Transparent Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic phosphors for white light-emitting diodes / N. Wei, T. Lu, F. Li [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – № 6. – P. 061902.
130. Ravichandran, D. Fabrication of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu thin films and powders for field emission display applications / D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 1997. – V. 71. – № 4. – P. 291–297.
131. Ikesue, A. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – № 4. – P. 1033–1040.
132. Li, G. Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation / G. Li, Q. Cao, Z. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 485. – № 1. – P. 561–564.

133. Lee, H.-M. The effect of MgO doping on the structure and photoluminescence of YAG:Tb phosphor / H.-M. Lee, Y.-S. Cheng, C.-Y. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 479. – № 1. – P. 759–763.

134. Nieuwesteeg, K. J. B. M. On the saturation of Tb phosphors under cathode-ray excitation. I. Excited-state absorption in Tb-activated phosphor powders / K. J. B. M. Nieuwesteeg, R. Raue, W. Busselt // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – V. 68. – № 12. – P. 6044–6057.

135. Santos, J. C. A. Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics / J. C. A. Santos, E. P. Silva, D. V. Sampaio [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – V. 160. – P. 456–458.

136. Welker, T. Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes / T. Welker // *Journal of Luminescence*. – 1991. – V. 48–49. – P. 49–56.

137. Zhang, J.-J. A novel synthesis of phase-pure ultrafine YAG:Tb phosphor with different Tb concentration / J.-J. Zhang, J.-W. Ning, X.-J. Liu [et al.] // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57. – P. 3077–3081.

138. Kang, C. C. The effect of terbium concentration on the luminescent properties of yttrium oxysulfide phosphor for FED application / C. C. Kang, R. S. Liu // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 122. – P. 574–576.

139. Guo, K. Comparative study on photoluminescence of amorphous and nanocrystalline YAG:Tb phosphors prepared by a combustion method / K. Guo, M.-L. Huang, H.-H. Chen [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – V. 358. – № 1. – P. 88–92.

140. Li, G. Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation / G. Li, Q. Cao, Z. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 485. – № 1–2. – P. 561–564.

141. Sombret, C.G. Waste forms for conditioning high level radioactive solutions / C.G. Sombret; ed. by D. S. Brooklins // *The Geol. Disposal of High Level Wastes*. – Athens: Theoph. Public, 1987. – 624 p. – Библиогр.: с. 69–160.

142. Burakov, B. E. Experience of V.G. Khlopin Radium Institute on synthesis and investigation of Pu-doped ceramics / B. E. Burakov, E. B. Anderson // *Plutonium Future – The Science*. AIP Conf. Proc., Melville, NY. 2000. – P.159–160.

143. Yudintsev, S. V. Corrosion study of actinide waste forms with garnet-type structure / S. V. Yudintsev, A. A. Osherova, A. V. Dubinin [et al.] // *Proc. of sympos. «Sci. Basis for Nucl. Waste Management XXVIII»*. Warrendale, PA: MRS. – 2004. – V. 824. – P. 287–292.

144. Brookins, D. G. Geochemical aspects of Radioactive Waste disposal / D. G. Brookins – NY.: SpringerVerlag, 1984. – 347 p.

145. Zhang, J. Irradiation of synthetic garnet by heavy ions and  $\alpha$ -decay of  $^{244}\text{Cm}$  / J. Zhang, T. S. Livshits, A. A. Lizin, Q. Hu, R. C. Ewing // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – V. 407. – № 3. – P. 137–142.

146. Utsunomiya, S. Ion irradiation effects in natural and synthetic garnets / S. Utsunomiya, L. M. Wang, S. Yudintsev, R. C. Ewing // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – V. 303. – P. 177–187.

147. Neeft, E. A. C., et al. Neutron irradiation of polycrystalline yttrium aluminate garnet, aluminate spinel and  $\alpha$ -alumina / E. A. C. Neeft, R. J. M. Konings, K. Bakker [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – V. 274. – P. 78–83.

148. Lv, K. Alpha-particle irradiation effects of Nd-doped  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ceramics / K. Lv, H. Wan, Y. Li, S. Zhang, Q. He // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – № 17, part A. – P. 27699–27706.

149. Costantini, J. M. Structural modifications of yttrium iron garnet after high-energy heavy ion irradiations / J. M. Costantini, F. Ravel, F. Brisard, M. Caput, C. Cluzeau // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1993. – V. 80–81, Part 2. – P. 1249–1254.

150. Utsunomiya, S. Radiation effects in ferrate garnet / S. Utsunomiya, S. V. Yudintsev, R. C. Ewing // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – V. 336. – № 2–3. – P. 251–260.

151. Лаверов, Н. П. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы / Н. П. Лаверов, В. И. Величкин, Б. И. Омеляненко, С. В. Юдинцев, В. А. Петров, А. В. Бычков. – М.: ИФЗ РАН, 2008. – 280 с.
152. Юдинцев, С. В. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики / С. В. Юдинцев // Радиохимия. – 2021. – Т. 63. – № 5. – С. 403–430.
153. Accelerator-driven Systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. – Paris: NEA OECD, 2002. – 350 p.
154. Magill, J. Impact Limits of Partitioning and Transmutation Scenarios on Radiotoxicity of Actinides in Radioactive Waste / J. Magill, V. Berthou, D. Haas [et al.] // Nuclear Energy. – 2003. – V. 42. – № 5. – P. 263–277.
155. Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management. – Vienna: IAEA, Report 435, 2004. – 126 p.
156. An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype: Proceedings of an International Workshop. – Washington, DC: National Acad., 2005. – 302 p.
157. Fuels and Materials for Transmutation. A Status Report. – Paris: NEA OECD, 2005. – 239 p.
158. Physics and Safety of Transmutation Systems. – Paris: NEA OECD, 2006. – 120 p.
159. Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation. – Paris: NEA OECD, 2011. – 73 p.
160. Minor Actinide Burning in Thermal Reactors. – Paris: NEA OECD, 2013. – 78 p.
161. Akie, H. A New fuel Material for Once-through Weapons Plutonium Burning / H. Akie, T. Muromura, H. Takano, S. Matsuura // Nuclear Technology. – 1994. – V. 107. – P. 182–192.
162. Degueldre, C. Plutonium incineration in LWRs by a once through cycle with a rock-like fuel / C. Degueldre, U. Kasemeyer, F. Botta, G. Ledergerber // MRS Proceedings. – 1996. – V. 412. – P. 15–23.

163. Burghartz, M. Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials / M. Burghartz, H. Matzke, C. Leger // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – V. 271–273. – P. 544–548.

164. Ferguson, C. C., et al. Thorium plutonium (TREX) fuel for weapons-grade plutonium disposition in pressurized water reactors / Winter meeting of the American Nuclear Society (ANS) and the European Nuclear Society (ENS), 10–14 Nov 1996, Washington, DC, United States // *Transactions of the American Nuclear Society*. – 1996. – V. 75. – P. 356–359.

165. Paratte, J. M. On the physics feasibility of LWR plutonium fuels without uranium / J. M. Paratte, R. Chawla // *Annals of Nuclear Energy*. – 1995. – V. 22. – № 7. – P. 471–481.

166. Lombardi, C. Exploiting the plutonium stockpiles in PWRs by using inert matrix fuel / C. Lombardi, A. Mazzola // *Annals of Nuclear Energy*. – 1996. – V. 23. – № 14. – P. 1117–1126.

167. Porta, J. Some neutronic properties of inert matrix in order to define a 100% IMF core / J. Porta, S. Baldi, B. Guigon // *Proceedings of the Workshop on Advanced Reactors with Innovative Fuels*, 21–23 October 1998, Villigen, Switzerland – Paris: OECD-NEA. – 461 p. – Библиогр.: с. 245–252.

168. Burakov, B.E. Crystalline Materials for Actinide Immobilization / B.E. Burakov, M.I. Ojovan, W.E. Lee. – London: Imperial College Press, 2011. – 197 p.

169. Degueldre, C. Concepts for an inert matrix fuel, an overview / C. Degueldre, J.M. Paratte // *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – V. 274. – № 1–2. – P. 1–6.

170. Chauvin, N. Optimisation of inert matrix fuel concepts for americium transmutation / N. Chauvin, R. J. M. Konings, H. Matzke // *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – V. 274. – № 1–2. – P. 105–111.

171. Fernandez, A. Design and fabrication of specific ceramic–metallic fuels and targets / A. Fernandez, R. J. M. Konings, J. Somers // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – V. 319. – P. 44–50.

172. Viability of inert matrix fuel in reducing plutonium amounts in reactors: IAEA-TECDOC-1516. – Vienna: IAEA, 2006. – 83 p.

173. Ojovan, M. I. Destruction of Micro-crystal Containing Wasteforms by Charge-induced Crystal Shape Change on Self-irradiation / M. I. Ojovan, B. E. Burakov, W. E. Lee // *MRS Advances*. – 2017. – V. 2. – P. 621–62.

174. Bhandari, K.  $\text{Nd}^{3+}\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  system: Iso-valent substitution driven structural phase evolution and thermo-physical behavior / K. Bhandari, V. Grover, A. Roy [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – V. 1264. – P. 133206.

175. Mikhailov, D. A. A study of fine-grained ceramics based on complex oxides  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$ ) obtained by Spark Plasma Sintering for inert matrix fuel / D. A. Mikhailov, A. I. Orlova, N. V. Malanina [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 15. – P. 18595–18608.

176. Hayes, J. R. An investigation of the thermal stability of  $\text{Nd}_x\text{Y}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  inert matrix fuel materials / J. R. Hayes, A. P. Grosvenor, M. Saoudi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 635. – P. 245–255.

177. Castillo-Duran, R. Stability in boiling water reactor using fuel assemblies containing inert matrix as a fuel reload option / R. Castillo-Duran, H. Hernandez-Lopez // *Annals of Nuclear Energy*. – 2016. – V. 96. – P. 31–35.

178. Gregg, D. J. The thermophysical properties of calcium and barium zirconium phosphate / D. J. Gregg, I. Karatchevtseva, G. Triani [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 441. – P. 203–210.

179. Nitani, N. Thermophysical properties of rock-like oxide fuel with spinel–yttria stabilized zirconia system / N. Nitani, T. Yamashita, T. Matsuda [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – V. 274. – № 1–2. – P. 15–22.

180. Kong, L. One -pot synthesis of  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel by soft chemistry route as potential inert matrix fuel system, and the microstructural analysis / L. Kong, T. Wei, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – V. 531. – P. 152037.

181. Wang, Y. Helium irradiation effects on  $\text{MgO-Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  composite ceramics prepared by one-step method used for inert matrix fuel / Y. Wang, J. Wang, J. Wang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – V. 43. – № 5. – P. 2143–2150.



182. Bhandari, K.  $(Y_{1-x}Nd_x)_3Zr_5O_{14.5}$  solid solutions as inert matrices: Phase evolution, order-disorder dynamics and thermophysical behavior / K. Bhandari, V. Grover, A. Roy [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 27. – P. 102158.
183. Kamel, N. On the basic properties of an iron-based simulated cermet inert matrix fuel, synthesized by a dry route in oxidizing conditions / N. Kamel, H. Aït-Amar, Z. Kamel [et al.] // *Progress in Nuclear Energy*. – 2006. – V. 48. – P. 590–598.
184. O'Brien, R. C. Spark plasma sintering of W- $UO_2$  cermets / R. C. O'Brien, N. D. Jerred // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 433. – P. 50–54.
185. O'Brien, R. C. Spark plasma sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets / R. C. O'Brien, R. M. Ambrosi, N. P. Bannister [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 393. – P. 108–113.
186. Staicu, D. Thermal properties of minor actinide targets / D. Staicu, J. Somers, A. Fernandez, R. J. M. Konings // *Nuclear Materials and Energy*. – 2015. – V. 3–4. – P. 6–11.
187. D'Agata, E. The behaviour under irradiation of molybdenum matrix for inert matrix fuel containing americium oxide (CerMet concept) / E. D'Agata, S. Knol, A. V. Fedorov [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V. 465. – P. 820–834.
188. Miwa, Sh. Oxidation and reduction behaviors of a prototypic  $MgO-PuO_{2-x}$  inert matrix fuel / Sh. Miwa, M. Osaka // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 487. – P. 1–4.
189. Wang, Y. Sintering densification of  $CaO-UO_2-Gd_2O_3$  nuclear fuel pellets / Y. Wang, H. Sun, H. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 646. – P. 626–631.
190. 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. – P. 341–348.
191. Streit, M. Nitrides as a nuclear fuel option / M. Streit, F. Ingold // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. – № 12. – P. 2687–2692.

192. Meyer, M. K. 5.06 - Composite Fuel (Cermets, Cermet) / M. K. Meyer, R. C. O'Brien; ed. by R. J. M. Konings, R. E. Stoller // *Comprehensive Nuclear Materials* (Second Edition). – 2020. – V. 5. – P. 169–189.

193. Wang, J. Yb<sup>3+</sup> doping effects on thermal conductivity and thermal expansion of yttrium aluminium garnet / J. Wang, F. Xu, R. J. Wheatley, N. Neate, X. Hou // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 12. – P. 14228–14235.

194. Зими́на, Г. В. Синтез и исследование алюмоиттриевых гранатов, легированных неодимом и иттербием / Г. В. Зими́на, А. В. Новоселов, И. Н. Смирнова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – № 12. С. 1945–1948.

195. Tokita, M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3) / M. Tokita; ed. by S. Somiya // *Handbook of Advanced Ceramics* (Second Edition), 2013. – London: Academic Press, 2013. – 1258 p. – Библиогр.: с. 1149–1177.

196. Papynov, E. K. Synthesis of High-Density Pellets of Uranium Dioxide by Spark Plasma Sintering in Dies of Different Types / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. Y. Mironenko [et al.] // *Radiochemistry*. – 2018. – V. 60. – P. 362–370.

197. Shichalin, O. O. Spark Plasma Sintering of Aluminosilicate Ceramic Matrices for Immobilization of Cesium Radionuclides / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, V. Y. Maiorov [et al.] // *Radiochemistry*. – 2019. – V. 61. – P. 185–191.

198. Orlova, A. I. Phosphate  $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  of the  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and Its Radiation Testing / A. I. Orlova, V. Yu. Volgutov, D. A. Mikhailov [et al.] // *Jornal of Nuclear Materials*. – 2014. – V. 446. – № 1–3. P. 232–239.

199. Ланцев Е.А., Попов А.А., Болдин М.С. Электроимпульсное плазменное спекание. Практикум, 2022. – Н.Новгород: ННГУ. – 42 с.

200. Somiya, S. Sintering Key Papers / ed. by S. Somiya, Y. Moriyyoshi, 1990. – London – New York: Elsevier Applied Science. – 801 p.

201. Haneda, H. Oxygen diffusion in single crystal yttrium aluminum garnet / H. Haneda, Y. Miyazawa, S. Shirasaki // *Journal of Crystal Growth*. – 1984. – V. 68. – № 2. – P. 581–588.
202. Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // *Journal of materials science*. – 2006. – T. 41. – C. 763–777.
203. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – Введ. 2004-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 8 с.
204. Strachan, D. M. MCC-1: A Standard Leach Test for Nuclear Waste Forms / D. M. Strachan, R. P. Turcotte, B. O. Barnes // *Nuclear Technology*. – 1982. – V. 56. – № 2. – P. 306–312.
205. de Groot, G.J. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification / G. J. de Groot, H. A. van der Sloot; ed. by T. M. Gilliam, G. Wiles // *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes* – Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1992. – 501 p. – Библиогр.: т. 2. – с.149–170.
206. Torras, J. Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements / J. Torras, I. Buj, M. Rovira, J. de Pablo // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 186. – P.1954–1960.
207. Xue, Q. Investigation of the leaching behavior of lead in stabilized/solidified waste using a two-year semi-dynamic leaching test / Q. Xue, P. Wang, J.-S. Li [et al.] // *Chemosphere*. – 2017. – V. 166. – P.1–7.
208. Sagi, S. High-temperature heat capacity of SPS-processed  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) and Nd:YAG / S. Sagi, S. Hayun // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – V. 93. – P. 123.

209. Bronson, H. L. The heat capacity of silver and nickel between 100° and 500 °C / H. L. Bronson, E. W. Hewson, A. J. C. Wilson // Canadian Journal of Research. – 1936. – V. 14a. – № 10. – P. 194–199.

210. Choudhury, A. Contributions to the heat capacity of solid molybdenum in the range 300-2890 K / A. Choudhury, C.R. Brooks // International Journal of Thermophysics. – 1984. – V. 5. – № 4. – P. 403–429.

211. Hargman, D. L. MATPRO-Version 11. A Handbook of Materials Properties for Use in the Analysis of Light Water Reactor Fuel Rod Behavior / D. L. Hargman, G. Reymann – Idaho Falls: Idaho National Engineering Lab, 1981. – 543 p.

212. Laverov, N. P. Effect of Radiation on Properties of Confinement Matrices for Immobilization of Actinide-Bearing Wastes / N. P. Laverov, S. V. Yudintsev, T. S. Yudintseva, S. V. Stefanovsky, R. C. Ewing, J. Lian, S. Utsunomiya, L. M. Wang // Geology of Ore Deposits. – 2003. – V. 45. – № 6. – P. 423–451.

213. Ewing, R. C. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste / R. C. Ewing, W. J. Weber, F. W. Clinard // Progress in Nuclear Energy. – 1995. – V. 29. – № 2. – P. 63–127.

214. Su, X. The structural behavior of SrTiO<sub>3</sub> under 400 keV Ne<sup>2+</sup> ion irradiation / X. Su, C. G. Liu, D. Y. Yang, J. Wen, E. G. Fu, J. Zhang, L. J. Chen, D. P. Xu, Y. Q. Wang, Y. H. Li // Applied Physics A. – 2015.

215. Henke, B. L. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92 / B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1993. – V. 54. – № 2. – P. 181–342.

216. Ziegler, J. F. SRIM—The stopping and range of ions in matter / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2010. – V. 268. – P. 1818–1823.

217. Алой, А. С. К вопросу об оценке поглощённой дозы в остеклованных высокоактивных радиоактивных отходах с учетом реальной геометрии бидонов / А. С. Алой, Н. В. Ковалев, А. М. Прокошин, А. И. Блохин, П. А. Блохин [и др.] // Ядерная и радиационная безопасность. – 2020. – № 4 (98). – С. 61–72.

218. Михайлов, Д. А. Исследование радиационной и гидролитической устойчивости керамики на основе фосфата  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$  со структурой ксенотима / Д. А. Михайлов, Е. А. Потанина, А. И. Орлова, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, О. А. Белкин, Н. В. Сахаров, В. А. Скуратов, Н. С. Кирилкин, В. Н. Чувильдеев // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 7. – С. 796–802.

219. Ding, Y. Phase evolution and aqueous durability of  $Zr_{1-x-y}Ce_xNd_yO_{2-y/2}$  ceramics designed to immobilize actinides with multi-valences / Y. Ding, X. Long, S. Peng, D. Zhang, Z. Tan, X. Lu // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – V. 487. – P. 297–304.

220. Gao, X. Fabrication and chemical durability of hot-pressed Na-bearing fluorapatite-type  $Ca_8Sm_1Na_1(PO_4)_6F_2$  ceramic for immobilization of trivalent minor actinide / X. Gao, Y. Huang, Y. Teng, M. Yan, H. Zhang, X. Tuo, S. Peng // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V. 507. – P. 297–305.

221. Vinokurov, S. E. Immobilization of actinides in pyrochlore-type matrices produced by self-propagating high-temperature synthesis / S. E. Vinokurov, Yu. M. Kulyako, S. A. Perevalov, B. F. Myasoedov // Comptes Rendus Chimie. – 2007. – V. 10. – № 10–11. – P. 1128–1130.

## **Приложение А. Исследование стойкости к термоудару композитов YAG:Nd + $x$ % SiC ( $x = 10, 20, 30, 40$ )**

### **Введение**

Стойкость к тепловому удару (термоудару) является мерой способности керамических материалов выдерживать термические нагрузки и сопротивляться разрушению при резком изменении температуры [A1, A2]. Для керамик сопротивление тепловому удару является одним из важных факторов, определяющих долговечность IMF. Поэтому, в настоящее время большое внимание уделяется обеспечению стойкости керамик к термоударам для их эффективного применения при повышенных температурах [A3, A4]. Стоит отметить, что отсутствие возможности для релаксации возникающих при термоударе внутренних напряжений за счет пластической деформации, а также неблагоприятное сочетание низкой теплопроводности и высокого модуля Юнга, делают термоудар одним из наиболее опасных видов повреждающих процессов для керамик [A5, A6].

Одним из возможных путей повышения стойкости керамик к термоудару является формирование в них композиционной структуры и сжимающих внутренних полей напряжений. Добиться этого можно, «вводя» в состав керамики частицы с меньшим коэффициентом теплового расширения (КТР), чем у керамической матрицы. Очевидно, что в этом случае, при охлаждении после спекания, частицы второй фазы будут сжиматься меньше, чем керамическая матрица. Это приведет к формированию сжимающих полей внутренних напряжений вблизи частиц второй фазы.

В Приложении А представлены результаты исследований стойкости композитов YAG:Nd +  $x$  % SiC ( $x = 10, 20, 30, 40$ ) к термоудару в зависимости от содержания карбида кремния.

### **Оборудование, материалы, методики эксперимента**

В качестве объектов исследования выступали композиты YAG:Nd + SiC с различным содержанием карбида кремния, изготовленные методом ЭИПС.

Фазовый состав, микроструктура и свойства данных композитов подробно описаны в Главе 3 диссертации.

Компактирование цилиндрических образцов диаметром 12 мм и высотой 3 мм проводилось методом ЭИПС на установке «Dr. Sinter model-625». Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов электрического тока большой мощности (до 3 кА). Образцы спекались с заданной скоростью 50 °С/мин до температуры спекания  $T_s$  с последующим охлаждением в свободном режиме. Выдержка при температуре  $T_s$  отсутствовала. Спекание проводилось с приложением одноосного давления 70 МПа.

Для изучения стойкости к термоудару на шлифованную поверхность образцов предварительно наносили трещину с помощью пирамиды Виккерса на твердомере HVS-1000 при нагрузке 0,5 кгс. Образцы с трещиной нагревали в воздушной муфельной печи ЭКПС-10 в интервале температур от 200 до 800 °С, с шагом в 50-100 °С, выдерживали в течение 20 мин на каждой стадии и охлаждали на воздухе. Максимальная температура испытаний на термоудар (800 °С) была выбрана исходя из условий применения данных керамик в качестве топливных материалов, а также с учетом интенсивного окисления карбида кремния при более высоких температурах нагрева. Изменение длины трещины фиксировали с использованием металлографического микроскопа Leica DR IRM и с помощью программного комплекса GoodGrains.

### Результаты и их обсуждение

Анализ результатов РФА показывает, что в спеченных керамиках наблюдается увеличение ширины дифракционного максимума граната (420) на полувысоте ( $\beta$ ) и его смещение  $2\theta_{\max}$  в сторону больших углов отражения (таблица А1).

Причиной возникновения внутренних напряжений в композитах YAG-SiC является, очевидно, различие в коэффициентах теплового расширения граната YAG ( $(7,8-8,2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) и частиц  $\alpha$ -SiC ( $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). При охлаждении спеченной

керамики YAG:Nd + SiC линейные размеры частиц  $\alpha$ -SiC уменьшаются в  $\sim 2$  раза меньше, чем средний размер зерен граната, что приводит к формированию сжимающих полей внутренних напряжений около частиц  $\alpha$ -SiC.

Таблица А1 – Положение ( $2\theta_{\max}$ ) дифракционного максимума граната (420) и его ширина на полувысоте ( $\beta$ )

Содержание SiC, об. %	$2\theta_{\max}, ^\circ$	$\beta, ^\circ$
0	33,068	0,140
10	33,230	0,142
20	33,241	0,138
30	33,222	0,147
40	33,215	0,152

Схема испытаний керамических образцов на термоудар представлена на рисунке А1 а, а зависимость максимальной длины трещины от температуры показана на рисунке А1 б.

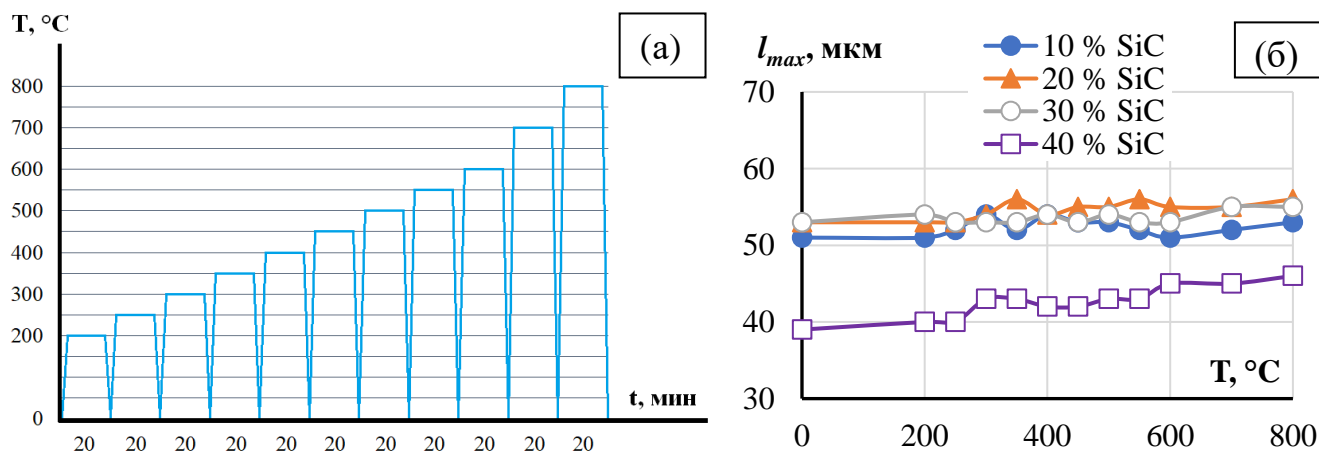


Рисунок А1 – Схема испытаний керамик на термоудар (а) и зависимость максимальной длины трещины  $l_{\max}$  от температуры нагрева (б)

Образцы чистого граната YAG:Nd, имеющие низкую твердость и трещиностойкость, разрушились после второго цикла термоудара. Образцы композитов YAG:Nd + SiC выдержали полный цикл испытаний (11 циклов нагрев



– охлаждение) без разрушения. Исследования поверхности образцов показали, что в керамиках YAG:Nd + (10, 20, 30) об.% SiC с увеличением температуры нагрева (термоудара) средний размер трещин не изменился и составил  $l_{max} \sim 52\text{--}54$  мкм (рисунок А1 б). Начальный размер трещины в керамике YAG:Nd + 40 об.% SiC оказывается на 10% меньше ( $l_{max} \sim 39$  мкм), чем в керамиках с 10–30%SiC, но при увеличении температуры нагрева наблюдается рост трещины и после 11 циклов нагрева-охлаждения величина  $l_{max}$  достигает  $\sim 43\text{--}44$  мкм (рисунок А1 б).

Рост трещины в керамике YAG:Nd + 40 об.% SiC с повышенным уровнем сжимающих внутренних напряжений является неожиданным результатом. По всей видимости, это связано с тем, что объемная доля частиц  $\alpha$ -SiC в данной керамике уже достаточно велика для того, чтобы образовать непрерывную систему «границ» из карбида кремния вокруг крупных ( $\sim 10$  мкм) областей YAG:Nd. Стоит отметить, что карбид кремния методом ЭИПС спекается при существенно более высоких температурах – например, для  $\beta$ -SiC оптимальная температура ЭИПС составляет  $T_s = 2000$  °C [А7]. Это означает, что после спекания композита YAG:Nd + 40 об.% SiC при  $T_s = 1380$  °C, прочность границ между частицами карбида кремния (SiC/SiC) оказывается меньше, чем прочность границ YAG:Nd/YAG:Nd и YAG:Nd/SiC. Это облегчает распространение трещин по границам SiC/SiC и, как следствие, снижает стойкость керамик к термоударам.

## Выводы

Проведено исследование стойкости композитов YAG:Nd +  $x$  % SiC ( $x = 10, 20, 30, 40$ ) к термоудару в интервале температур 200–800 °C. Показано, что композиты с добавкой 10, 20 и 30 об.% SiC обладают высокой стойкостью к термоударам, моделируемым путем циклического нагрева и охлаждения образцов на воздухе. В композите YAG:Nd + 40 об.% SiC наблюдается устойчивый рост трещин при увеличении температуры нагрева. Это обусловлено более низкой прочностью границ между частицами карбида кремния по сравнению с границами YAG:Nd/YAG:Nd и YAG:Nd/SiC.

Для дальнейшего обеспечения более высокой стойкости керамик YAG:Nd-SiC к термоударам необходимо добиться более равномерно распределения частиц карбида кремния в объеме керамики и, тем самым, минимизировать число «хрупких» границ SiC/SiC.

### Список литературы

[A1]. Kingery, W. D. Introduction to Ceramics (Second Edition) / W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann // New York: John Wiley and Sons, 1976 – 1056 p. – Библиогр.: с. 817–830.

[A2]. Tite, M. S. Strength, toughness and thermal shock resistance of ancient ceramics, and their influence of technological choice / M. S. Tite, V. Kilikoglou, G. Vekinis // Archaeometry. – 2001. – V. 43. – P. 301–324.

[A3]. Schneider, G. A. Thermal Shock Criteria for Ceramics / G. A. Schneider // Ceramics International. – 1991. – V. 17. – P. 325–333.

[A4]. Bao, Y. W. Thermal Shock Behavior of  $Ti_3AlC_2$  from between 200 °C and 1300 °C / Y. W. Bao, X. H. Wang, H. B. Zhang, Y. Zhou // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – P. 3367–3374.

[A5]. Gupta, T. K. Strength degradation and crack propagation in thermal shocked  $Al_2O_3$  / T. K. Gupta // Journal of the American Ceramic Society. – 1972. – V. 55. – P. 249–253.

[A6]. Hasselman, D. P. H. Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock / D. P. H. Hasselman // Journal of the American Ceramic Society. – 1970. – V. 53. – P. 490–495.

[A7]. Chuvil'deev, V. N. Advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / V. N. Chuvil'deev, M. S. Boldin, A. V. Nokhrin, A. A. Popov // *Acta Astronautica*. – 2016. – V. 135. – P. 192–197.

## Приложение Б. Список работ, опубликованных по теме диссертации

### *Статьи в научных журналах:*

1. **Golovkina L.S.** Lanthanide (Nd, Gd) compounds with garnet and monazite structures. Powders synthesis by “wet” chemistry to sintering ceramics by Spark Plasma Sintering / Potanina E., **Golovkina L.**, Orlova A., Nokhrin A., Boldin M., Sakharov N. // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 473 – P. 93–98. (WoS, Scopus)
2. **Golovkina L.S.** Development of composite ceramic materials with improved thermal conductivity and plasticity based on garnet-type oxides / **Golovkina L.S.**, Orlova A.I., Boldin M.S., Sakharov N.V., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Konings R., Staicu D. // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 489 – P. 158–163. (WoS, Scopus)
3. **Golovkina L.S.** Spark Plasma Sintering of fine-grain ceramic-metal composites based on garnet-structure oxide  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  for inert matrix fuel / **Golovkina L.S.**, Orlova A.I., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Chuvil'deev V.N., Sakharov N.V., Belkin O.A., Shotin S.V., Zelenov A.Yu. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 214 – P. 516–526. (WoS, Scopus)
4. **Golovkina L.S.** Spark Plasma Sintering of high-density fine-grained  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + SiC$  composite ceramics/ **Golovkina L.S.**, Orlova A.I., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Lantsev E.A., Nokhrin A.V., Sakharov N.V., Zelenov A.Yu. // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 103 – P. 211–215. (WoS, Scopus)
5. **Golovkina L.S.** Spark Plasma Sintering of fine-grained ceramic-metal composites YAG:Nd-(W,Mo) based on garnet-type oxide  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  for inert matrix fuel / **Golovkina L.S.**, Orlova A.I., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Lantsev E.A., Chuvil'deev V.N., Sakharov N.V., Shotin S.V., Zelenov A.Yu. // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 511 – P. 109–121. (WoS, Scopus)
6. **Головкина Л.С.** Электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистой композиционной керамики  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} + MgO$  для инертных топливных матриц / **Головкина Л.С.**, Нохрин А.В., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Орлова А.И., Чувильдеев В.Н., Мурашов А.А., Сахаров Н.В. // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55 (1) – С. 101–108. (БАК, Белый список, WoS, Scopus)

7. **Alekseeva L.S.** Spark Plasma Sintering of fine-grained YAG:Nd + MgO composite ceramics based on garnet-type oxide  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  for inert fuel matrices / **Alekseeva L.S.**, Orlova A.I., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Lantsev E.A., Chuvil'deev V.N., Murashov A.A., Sakharov N.V. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 226 – P. 323–330. (WoS, Scopus)

8. **Alekseeva L.** Study of the Hydrolytic Stability of Fine-Grained Ceramics Based on  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  Oxide with a Garnet Structure under Hydrothermal Conditions / **Alekseeva L.**, Nokhrin A., Boldin M., Lantsev E., Murashov A., Orlova A., Chuvil'deev V. // Materials. – 2021. – Vol. 14 – P. 2152. (WoS, Scopus)

9. **Алексеева Л.С.** Гидролитическая устойчивость керамики на основе  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната в гидротермальных условиях / **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Орлова А.И., Чувильдеев В.Н. // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 8 (57) – С. 918–922. (ВАК, Белый список, WoS, Scopus)

10. **Алексеева Л.С.** Исследование механических свойств и стойкости к термоудару мелкозернистых керамик YAG:Nd + SiC / **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Каразанов К.О., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н. // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58 (2) – С. 209–214. (ВАК, Белый список, WoS, Scopus)

11. **Алексеева Л.С.** Изучение теплопроводности мелкозернистой композиционной керамики YAG-Nd+SiC для инертных топливных матриц / **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н., Москвичев А.А. // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59 (6) – С. 689–695. (ВАК, Белый список, WoS, Scopus)

12. **Алексеева Л.С.** Изучение химической устойчивости керамики на основе оксида  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната в различных средах / **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Воронин А.В., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н. // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59 (8) – С. 942–950. (ВАК, Белый список, WoS, Scopus)

13. **Алексеева Л.С.** Теплопроводность керамических композитов YAG:Nd + Mo, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания / **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н., Табачкова Н.Ю., Сахаров Н.В., Москвичев А.А. // Перспективные материалы. – 2024. – №. 2 – С. 58–68. (БАК, Белый список, Scopus)

14. **Alekseeva L.S.** Radiation resistance of fine-grained YAG:Nd ceramics irradiated with swift heavy multi-charged Ar and Xe ions / **Alekseeva L.S.**, Nokhrin A.V., Yunin P.A., Nazarov A.A., Orlova A.I., Skuratov V.A., Issatov A.T., Kovylin R.S., Murashov A.A., Boldin M.S., Voronin A.V., Chuvil'deev V.N., Zotov D.A. // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – № 24 – P. 55251–55262. (Scopus)

*Глава в коллективной монографии*

15. **Golovkina L.S.**, Orlova A.I., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Lantsev E.A., Chuvil'deev V.N. Spark Plasma Sintering of Fine-Grain Ceramic–Metal Composites Based on Garnet-Structure Oxide  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  with Mo, W and Ni. Chapter 15. P. 459–470. In “Spark Plasma Sintering of Materials. Advances in Processing and Applications”. Ed. Cavaliere Pasquale. Springer Nature Switzerland AG 2019. ISBN: 978-3-030-05326-0. (Scopus)

*Тезисы докладов конференций:*

1. **Головкина Л.С.**, Болдин М. С., Сахаров Н. В. Получение керамик на основе  $Sm_{0.33}[Zr_2(PO_4)_3]$  (тип коснарита),  $Y_{2.5}Ln_{0.5}Al_5O_{12}$  ( $Ln = Nd, Sm, Nd/Sm$ ) (тип граната) и  $CeO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Nd/Sm$ ) (тип флюорита) методом SPS – В сборнике тезисов докладов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, 8–12 апреля 2013, с. 38).

2. **Головкина Л.С.**, Болдин М. С., Сахаров Н.В. Получение керамик на основе лантанидсодержащих минералоподобных систем со структурами коснарита, граната и флюорита методом SPS – В сборнике тезисов докладов 16 Конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 14–16 мая 2013, с. 36–37).

3. **Головкина Л.С.,** Потанина Е.А., Белкин О.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Орлова А.И., Каленова М.Ю., Кощев А.М. Получение и исследование керамик на основе соединений лантанидов (аналогов минор-актинилов) как матриц для безопасной иммобилизации и трансмутации – В сборнике тезисов докладов VIII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 1–4 апреля 2014, с. 49–50).

4. **Головкина Л.С.,** Белкин О.А., Болдин М.С., Каленова М.Ю., Кощев А.М. Оксид  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната. Получение керамики методом SPS – В сборнике тезисов докладов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, 7–11 апреля 2014, с. 18).

5. **Головкина Л.С.,** Орлова А.И., Нохрин А.В., Благовещенский Ю.В., Staicu D., Konings R. Система  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5-Ni$ . Изучение теплофизических и механических свойств – В сборнике тезисов докладов VIII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015" (Железногорск, 28 сентября – 02 октября 2015, с. 155).

6. **Головкина Л.С.,** Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А. Керамика на основе  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12} - Ni, MgO, Cu$ . Получение. Свойства – В сборнике тезисов докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, 11–15 апреля 2016, с. 36).

7. **Головкина Л.С.,** Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А. Системы на основе  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  с  $Ni, Cu, MgO$  со структурой граната. Синтез. Свойства. Получение керамики – В сборнике тезисов докладов XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, ННГУ имени Н.И. Лобачевского, 17–19 мая 2016, с. 137).

8. **Головкина Л.С.,** Болдин М.С., Сахаров Н.В. Композиционные керамические материалы на основе оксида  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната. Получение. Свойства – В сборнике тезисов докладов Седьмой Российской

молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 11–16 сентября 2016, с. 27).

9. **Головкина Л.С.**, Болдин М.С., Сахаров Н.В. Композиционные материалы типа «Cermet» на основе оксида  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната. Получение. Свойства – В сборнике тезисов докладов XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 18–20 апреля 2017, с. 240).

10. **Головкина Л.С.** Композиционная керамика на основе оксида  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната и карбида кремния. Получение. Свойства – В сборнике тезисов докладов 6-й международного научного семинара "Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей" (Москва, МИФИ, 24–26 октября 2017, с.78–79).

11. **Алексеева Л.С.** Изучение гидролитической устойчивости керамик на основе оксида  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната в гидротермальных условиях – В сборнике тезисов докладов XXIV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 20–22 апреля 2021, с. 233).

12. **Алексеева Л.С.**, Юнин П.А., Болдин М.С., Воронин А.В., Орлова А.И., Скуратов В.А., Исатов А.Т., Сахаров Н.В. Изучение радиационной устойчивости керамики  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ -40%Mo – В сборнике тезисов докладов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября, 2022, с. 248).

13. **Алексеева Л.С.**, Юнин П.А., Болдин М.С., Воронин А.В., Орлова А.И., Скуратов В.А., Исатов А.Т. Изучение радиационной устойчивости керамики на основе оксида  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  со структурой граната и карбида кремния – В сборнике тезисов докладов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября, 2022, с. 249).

*Ноу-хау:*

1. Ноу-хау «Лабораторный технологический процесс спекания термо- и радиационно-устойчивых керамик на основе сложных оксидов и фосфатов с d (Ti,



Zr, Hf, Th)-, f (лантаниды)-элементами и Cs, для иммобилизации отходов и трансмутации актинидов» (приказ ректора ННГУ от 15.01.2015 №12-ОД о введении режима коммерческой тайны). Авторы Чувильдеев В.Н., Орлова А.И., Болдин М.С., Белкин О.А., Нохрин А.В., Сахаров Н.В., Смирнова Е.С., Трошин А.Н., Потанина Е.А., **Головкина Л.С.**

2. Ноу-хау «Способ получения высокоплотных керамических композитов «керамика-керамика» на основе граната YAG:Nd-MgO для инертных топливных матриц» (приказ ректора ННГУ о введении режима коммерческой тайны в отношении секрета производства (ноу-хау) от 13.12.2018 г. №538-ОД). Авторы: Орлова А.И., **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Болдин М.С., Ланцев Е.А.

3. Ноу-хау «Способ получения керамических композитов «керамика-металл» на основе граната YAG:Nd-(W,Mo) с повышенной теплопроводностью для инертных топливных матриц» (приказ ректора ННГУ о введении режима коммерческой тайны в отношении секрета производства (ноу-хау) от 13.12.2018 г. №549-ОД). Авторы: Орлова А.И., **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Болдин М.С., Ланцев Е.А.