

На правах рукописи



Алексеева Людмила Сергеевна

**Оксиды со структурой граната как матрицы для иммобилизации
выделенных фракций ВАО и трансмутации минор-актинидов**

Специальность 1.4.1 – Неорганическая химия
Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Нохрин Алексей Владимирович**,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории диагностики материалов Отдела физики металлов Научно-исследовательского физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Верещагина Татьяна Александровна**,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

Рыбаков Кирилл Игоревич
доктор физико-математических наук, заведующий сектором теории СВЧ разряда ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»

Защита состоится «02» июня 2026 года в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам, созданного на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) и на сайте <https://diss.unn.ru/1629>

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.340.04,
доктор химических наук

Буланов Евгений Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 последующем 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.

В настоящее время для иммобилизации ВАО используют процесс остекловывания. Поскольку стекло не способно вместить большое количество редкоземельных элементов (РЗЭ), то эффективность технологии остекловывания редкоземельно-актинидной фракции ВАО невелика. 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. 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.

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

Одним из недостатков керамик на основе граната является их низкая теплопроводность и малая трещиностойкость, которые приводят к снижению химической устойчивости за счет появления трещин 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 повышенной пластичностью / трещиностойкостью по сравнению с гранатом (металлы, оксиды, нитриды, карбиды металлов и др.).

Цель работы. Целью работы является получение и изучение неорганических соединений со структурой граната ($Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ (YAG:Nd), $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ (YAG:Sm)) и наноструктурированных (нанокпозиционных) материалов на их основе, которые могут быть использованы в качестве матриц 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 нанокпозиционных порошков «ядро–оболочка» на основе граната. Синтез и характеристика наноструктурированных порошков граната YAG:Nd, а также нанокпозиционных порошков 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 YAG:Nd и YAG:Sm;
- нанокпозиционных керамик YAG:Nd – Met, где Met – Mo, Ni, W;
- нанокпозиционных керамик YAG:Nd – Cer, где Cer – MgO, SiC.

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

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

Научная новизна работы

1. Впервые получены и охарактеризованы неорганические соединения со структурой граната составов $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ($x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$). 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 наноконпозиционных 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/см². Проанализировано влияния величины флюенса на изменение кристаллической структуры граната YAG:Nd, нано- и микроструктуру, механические свойства приповерхностного слоя керамик. Исследовано влияние внутреннего α -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 °С) химическая устойчивость керамики определяется структурой и свойствами неорганического соединения YAG:Nd. Впервые показано, что при повышенных температурах (200–300 °С) автоклавных гидролитических 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 выполненной работы

Работа представляет собой комплексное исследование наноструктурированных керамик и композитов на основе соединения со структурой граната как матриц для иммобилизации РЗЭ и трансмутации МА. Результаты исследований 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 наноконпозиционных 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. Нанокomпозиционные порошки YAG:Nd + Cer (Cer = SiC, MgO) получали путем перемешивания планетарной мельнице.

Образцы наноструктурированных и нанокomпозиционных керамик изготавливались методом ЭИПС 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.

Степень достоверности результатов

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

Личный вклад соискателя заключается в планировании экспериментов, в разработке оптимальных режимов синтеза порошков, в проведении характеристики 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. Девятовых 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 α -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.

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 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.%), 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 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 α -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.

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.

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 РФФИ №16-13-1046 «Перспективные керамические минералоподобные материалы с улучшенными и

регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, улучшение» и №21-13-00308 «Высокоустойчивые керамические материалы на основе сложных соединений с тетраэдрическими оксоанионами XO_4 : моделирование, строение, свойства и научные основы технологий синтеза», в рамках гранта РФФИ №20-21-00145_Росатом «Высокотемпературные гидротермические испытания облученных керамических минералоподобных материалов», 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»).

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

3. Алексеева Л.С. 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).

Публикации

По теме диссертации 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, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** сформулированы актуальность исследования и основная цель, определены задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели, а также научная новизна полученных результатов.

1. Обзор литературы

В **Главе 1** представлен аналитический обзор литературных данных по теме диссертационного исследования. Приведена классификация РАО, критерии, предъявляемые к матрицам для иммобилизации ВАО. Рассмотрена проблема обращения с редкоземельно-актинидной фракцией ВАО. Обозначены используемые и исследуемые подходы при обращении с ВАО (в частности, с редкоземельно-актинидной фракцией) – иммобилизация в

стекло и минералоподобные матрицы, а также трансмутация минор-актинидов в ядерных реакторах. Отмечены достоинства и недостатки каждого подхода. Рассмотрены особенности кристаллической структуры сложных оксидов структурного типа граната. Собрана и систематизирована информация о кристаллохимической структуре таких соединений, возможных изоморфных замещениях, различных физико-химических свойствах. Приведены примеры использования соединений со структурой граната в качестве матриц для иммобилизации ВАО и других функциональных керамик.

2. Экспериментальная часть

В Главе 2 представлено описание выбранных объектов исследования, используемых реактивов и методов исследования полученных соединений. Приведено подробное описание условий синтеза индивидуальных соединений методом соосаждения и композитных порошков на их основе химико-металлургическим методом.

Объектами исследования являлись оксидные соединения со структурой граната вида $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ (где $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$), а также композитные порошки на основе оксида $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ($x = 0,5$) с добавлением металлов (Ni (10, 20 об.%), Mo (10, 20, 40 об.%), W (10, 20, 40 об.%)), MgO (5, 10, 20 масс.%) и SiC (10, 20, 30, 40 об.%).

Керамические образцы получали методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на установке «Dr.Sinter model-625». 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). Температура измерялась с помощью пирометра «Chino IR-АН», сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Конечная температура спекания выбиралась исходя из окончания процесса усадки. Изотермическая выдержка отсутствовала. Спекание осуществляли в вакууме (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.

Для определения фазового состава объектов исследования использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Съемку проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Bruker D8 Discover с использованием излучения $CuK\alpha$, скорость снятия рентгенограммы 1–4 °/мин, диапазон углов 10–90°. При обработке рентгенограмм использовали базу данных порошковой дифрактометрии PDF 2, а также оригинальную литературу.

Микроструктуру, морфологию поверхности и элементный состав полученных соединений определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6490 (JEOL), оснащенный приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments INCA-350, растровом электронном микроскопе Tescan Vega 2 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100F.

Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Определение микротвердости керамических образцов проводили методом Виккерса на твердомерах HVS-1000 и Duramin-5 (нагрузка 0,05–1 кг, время нагружения – 30 с). Трещиностойкость (K_{IC}) определяли по длине максимальной радиальной трещины от индентора Виккерса. Значения K_{IC} вычислялись по методу Палмквиста.

Температуропроводность керамических образцов определяли методом лазерной вспышки на анализаторе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия) в интервале температур

20–1100 °С. Теплоемкость определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа Netzsch 449 F1. Теплопроводность рассчитывали из экспериментальных данных температуропроводности, плотности и теплоемкости.

Гидролитическую устойчивость керамик исследовали методом выщелачивания в статическом режиме в течение 28–42 сут в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ Р 52126-2003, а также в соответствии с международным тестом МСС. Испытания проводили при 25, 90, 100, 200, 300 °С в дистиллированной и минеральной воде, а также в кислом (0,01М НСl) и щелочном (0,01М NaOH) растворах. Испытания при температурах 100-300°С проводили в автоклавах. Концентрацию неодима в водных пробах определяли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A High-Purity Standards и с помощью время пролетного масс-спектрометра iDplus Performace. В процессе эксперимента строили графические зависимости нормализованной потери массы и скорости выщелачивания от времени и определяли минимальную скорость выщелачивания. Для определения механизма выщелачивания неодима использовали модель де Гроота – ван дер Слоота.

Радиационные испытания керамических образцов проводили на циклотроне ИЦ–100 Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна. В ходе экспериментов керамические образцы облучали многозарядными ионами Ar (E = 46 МэВ) и Хе (E = 148 МэВ) флюенсами до $1 \cdot 10^{13}$ ионов/см². Из анализа данных РФА керамических образцов до и после облучения определяли глубину деформированного слоя, изменение степени кристалличности и степени деформации при увеличении ионного флюенса, а также значения критического флюенса. Внутреннее облучение изучали введением фракции РЗЭ + ТПЭ (трансплутониевых элементов) в состав образца совместно с АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина».

3. Результаты и их обсуждение

В Главе 3 приведены результаты экспериментальных исследований. Соединения со структурой граната составов $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$, где $x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$, получали методом соосаждения.

По данным ДСК (рисунок 1а), соединение $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ($x = 0$) образуется при 925 °С, что также подтверждается данными РФА этого соединения после различных температур отжига (рисунок 1б). По данным ПЭМ (рисунок 2), полученный порошок представляет из себя легко разрушающиеся агломераты, состоящие из индивидуальных субмикронных частиц неправильной формы. Результаты ПЭМ-исследований свидетельствуют о том, что каждая из субмикронных частиц состоит, в свою очередь, из наночастиц размером 20–40 нм.

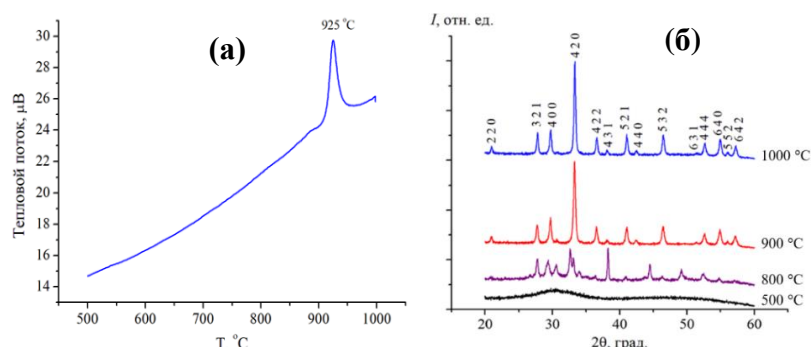


Рисунок 1 – Данные ДСК оксида $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ($x = 0$) после термостатирования при 500 °С (а) и дифрактограммы оксида $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ($x = 0$) после различных температур отжига (б)

Принимая 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 $1000\text{ }^\circ\text{C}$. По данным РФА, все полученные порошки кристаллизовались в структуре граната с пр. гр. Ia-3d.

На основе порошка $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ (далее YAG:Nd) химико-металлургическим методом получали композитные порошки с металлами (Ni, Mo, W) и оксидом магния MgO. По данным РФА, РЭМ и ПЭМ (рисунок 3), полученные порошки представляли собой двухфазные системы «гранат – металл/MgO». Композитные порошки YAG:Nd + Mo/SiC получали также перемешиванием индивидуальных порошков (YAG:Nd, Mo, SiC) в шаровой мельнице.

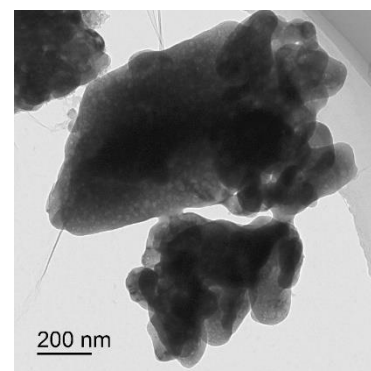


Рисунок 2 – ПЭМ изображение порошка граната $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$

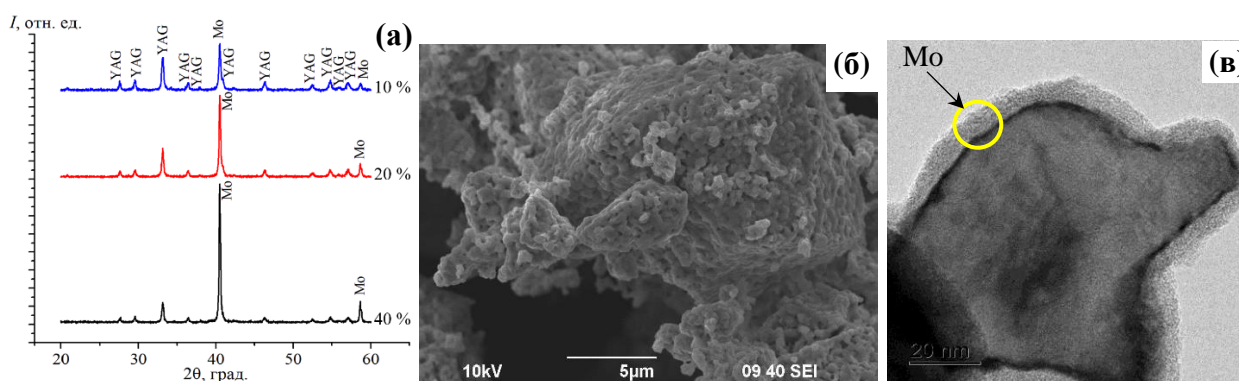


Рисунок 3 – Дифрактограммы порошков YAG:Nd + x об.% Mo (а) и электронно-микроскопические изображения порошка YAG:Nd + 20 об.% Mo: РЭМ (б), ПЭМ (в)

С использованием порошков граната YAG:Nd и YAG:Sm, композитных порошков YAG:Nd + Ni/Mo/W/MgO/SiC получали керамику методом ЭИПС. Условия спекания, основные характеристики кинетики спекания (температура начала стадии активной усадки T_0 , температура, соответствующая максимуму скорости усадки T_1 , температура, соответствующая окончанию стадии активной усадки T_2), а также достигнутые свойства (относительная плотность $\rho_{отн}$, микротвердость H_v , трещиностойкость K_{IC}) полученных керамик и композитов приведены в таблице 1.

После спекания в составе полученных керамик и композитов наблюдается появление примесной фазы (не более $(3 \pm 0,5)$ об.%), изоструктурной фазе иттрий-алюминиевого перовскита $YAlO_3$ (далее YAP). Фазовый состав композитов YAG:Nd + MgO после спекания изменился (рисунок 4): 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.

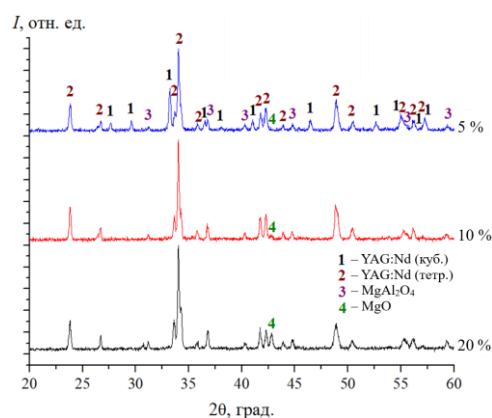


Рисунок 4 – Дифрактограммы композитов $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ + x об.% MgO, полученных методом ЭИПС

В п.3.2 приведены результаты исследований коэффициента температуропроводности D , удельной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ для керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd + Ni, Mo, SiC. Значения теплофизических характеристик при 600 и 1100 °C приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Условия спекания, температуры спекания, достигнутые свойства полученных керамик и композитов

Состав	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	P, МПа	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$H_v, \text{ГПа}$	$K_{\text{IC}}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
YAG:Nd	1400	70	980–1000	1330–1350	1390–1400	99,1	12,5	1,5
YAG:Sm	1400	70	1040–1060	1330–1350	1390–1400	99,6	–	–
+10 % Ni ⁽¹⁾	1400	70	840–870	1220–1250	1350–1360	98,8	11,0	1,9
+20 % Ni ⁽¹⁾	1400	70	830–840	1360–1370	1410–1420	92,1	11,7	1,9
+10 % Mo ⁽¹⁾	1360	70	940–960	1250–1280	1320	99,0	10,8	2,1
+20 % Mo ⁽¹⁾	1365	70	920–940	1230–1260	1330	99,1	9,6	2,3
+40 % Mo ⁽¹⁾	1315	70	890–810	1210–1230	1300	98,1	9,0	2,5
+20 % Mo ⁽²⁾	1440	70	940–960	1300–1340	1380	97,4	9,5	2,2
+40 % Mo ⁽²⁾	1350	70	880–900	1290–1310	1330	93,7	8,9	2,3
+10 % W ⁽¹⁾	1315	70	950–970	1150–1170	1270	98,2	13,3	1,9
+20 % W ⁽¹⁾	1295	70	900–920	1150–1210	1300	97,6	11,9	2,1
+40 % W ⁽¹⁾	1280	70	790–810	1080–1140	1200	92,4	10,6	2,4
+5 % MgO ⁽¹⁾	1360	80	1020–1030	1210–1240	1330	105,5	–	–
+10 % MgO ⁽¹⁾	1400	80	1000–1010	1230–1260	1360	106,4	–	–
+20 % MgO ⁽¹⁾	1380	80	970–980	1240–1260	1350	106,2	–	–
+10 % SiC ⁽²⁾	1350	70	950–960	1260–1280	1340	98,1	13,9	2,0
+20 % SiC ⁽²⁾	1370	70	1000–1020	1290–1310	1350	99,1	13,9	2,3
+30 % SiC ⁽²⁾	1390	70	1030–1050	1290–1300	1380	98,8	14,1	2,5
+40 % SiC ⁽²⁾	1380	70	1080–1100	1280–1300	1380	98,4	14,3	2,6

Примечание: ⁽¹⁾ осаждение, ⁽²⁾ перемешивание

Таблица 2 – Теплофизические характеристики керамик и композитов на основе YAG:Nd

Состав	C_p Дж/(г·К)		D при 600/1100 °C, мм ² /с		λ , Вт/(м·К)	
	600°C	1100°C ^(*)	600 °C	1100 °C	600 °C	1100 °C
YAG:Nd	0,788 ± 0,007	0,808	1,185 ± 0,004	0,929 ± 0,004	4,63 ± 0,06	3,49 ± 0,05
YAG:Nd + 10%Ni	0,856 ± 0,011	0,888	1,181 ± 0,003	0,865 ± 0,011	4,73 ± 0,08	3,76 ± 0,06
YAG:Nd + 20%Ni	0,762 ± 0,012	0,824	1,328 ± 0,005	0,978 ± 0,009	5,04 ± 0,10	3,93 ± 0,08
YAG:Nd + 10%Mo	0,753 ± 0,004	0,778	1,246 ± 0,002	0,887 ± 0,032	4,92 ± 0,04	3,60 ± 0,03
YAG:Nd + 20%Mo	0,681 ± 0,005	0,753	2,094 ± 0,003	1,629 ± 0,055	8,39 ± 0,08	6,97 ± 0,07
YAG:Nd + 40%Mo	0,547 ± 0,008	0,681	2,532 ± 0,011	2,043 ^(*)	10,35 ± 0,18	8,80 ± 0,16
YAG:Nd + 10%SiC	1,118 ± 0,017	1,16	1,056 ± 0,002	0,823 ± 0,024	4,96 ± 0,10	3,40 ± 0,08
YAG:Nd + 20%SiC	1,051 ± 0,014	1,094	1,334 ± 0,006	1,005 ± 0,008	5,91 ± 0,12	4,26 ± 0,10
YAG:Nd + 40%SiC	1,001 ± 0,015	1,106	1,868 ± 0,005	1,382 ± 0,042	7,96 ± 0,15	5,85 ± 0,12

Примечание: ^(*) экстраполяция

Повышенные значения коэффициента λ композитов (рисунок 5) обусловлены формированием микроструктуры, в которой участки высокотеплопроводящей фазы (Ni, Mo, α -SiC) образуют замкнутую систему межфазных границ. При добавлении никеля коэффициент λ практически не изменяется, что обусловлено неравномерным распределением никеля в объеме керамики. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ. В композитах YAG:Nd + SiC значительное увеличение λ наблюдается при введении 40 об.% добавки.

Обобщая результаты исследований теплофизических свойств, можно сделать вывод, что для обеспечения высоких характеристик теплопроводности керамик на основе YAG:Nd необходимо использовать композиты с содержанием не менее 20 об.% 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, будет приводить к снижению в составе композита объемной доли целевой фазы YAG:Nd.

В п.3.3 приведены результаты радиационных испытаний керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd + 40 об.% Mo/SiC под действием потока ионов Ar ($E = 46$ МэВ) и Xe ($E = 148$ МэВ) с флюенсами от $6 \cdot 10^{11}$ до $1 \cdot 10^{13}$ ионов/см², а также порошка YAG:Nd под действием внутреннего облучения от α -излучателей, содержащихся в выделенной фракции РЗЭ + ТПЭ, в течение 1 года. Облучение аргоном почти не влияет на фазовый состав (рисунок 6) и микроструктуру керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd + 40 об.% Mo/SiC. Снижение степени кристалличности образцов составляет менее 6 % (таблица 3), а степень деформации не превышает 0,3%.

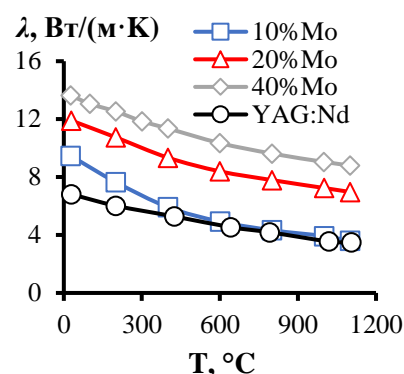


Рисунок 5 – Температурная зависимость коэффициента λ композитов YAG:Nd + Mo

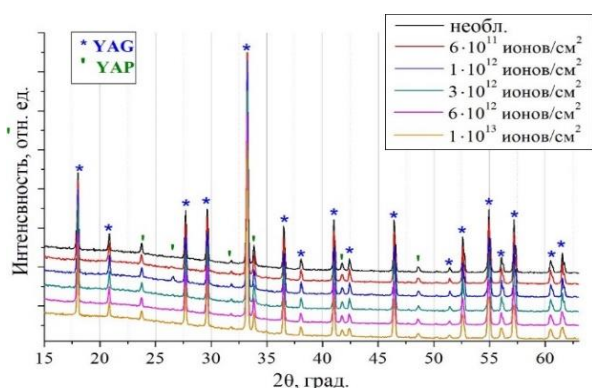


Рисунок 6 – Дифрактограммы керамик YAG:Nd после облучения ионами Ar

Таблица 3 – Степень деформации $\Delta d/d_0$ и кристалличность керамик и композитов после облучения ионами Ar и Xe

Состав	$\Delta d/d_0$, %		Кристалличность, %	
	Ar	Xe	Ar	Xe
YAG:Nd	0,2	4,9	97 ± 3	57 ± 2
YAG:Nd + Mo	0,08	4,5	100	83 ± 2
YAG:Nd + SiC	0,3	9,3	96 ± 2	60 ± 2

После облучения ионами Xe качественный фазовый состав керамик и композитов не менялся. В керамиках YAG:Nd присутствовало две кристаллические фазы: фаза, изоструктурная YAG, и примесная фаза, изоструктурная YAP; в композитах YAG:Nd + Mo/SiC присутствовали также фазы молибдена и карбида кремния. При увеличении ионного флюенса наблюдалась аморфизация исследуемых керамик и композитов. Важно отметить, что на дифрактограммах облученных керамик и композитов (при плотностях потока $(3-10) \cdot 10^{12}$

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 параметрами кристаллической решетки.

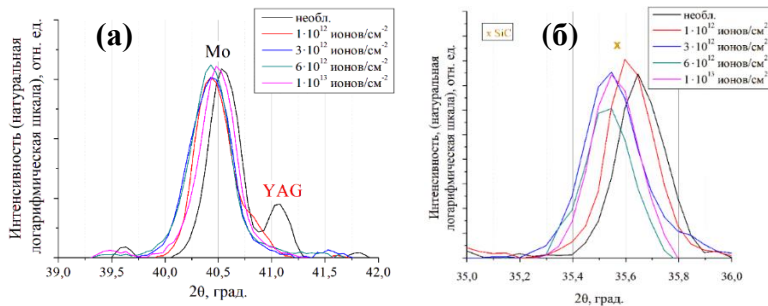


Рисунок 7 – Фрагменты дифрактограмм, снятые в окрестности пиков (101) Mo (а) и SiC (б) композитов YAG:Nd + Mo и YAG:Nd + SiC. У дифрактограмм вычтен фон и CuKα₂-линия. Масштаб шкалы интенсивности – натуральный логарифмический

Для фазы Mo наблюдается небольшой сдвиг пика (101) (рисунок 7а). При этом видно, что сдвиг происходит только до облучения флюенсом 1·10¹² см⁻², далее положение рефлекса остается неизменным. Стоит также отметить, что интенсивность пика (101) практически не зависит от дозы облучения. Для фазы SiC наблюдается сдвиг пика (102) (рисунок 7б). Сдвиг происходит только до облучения флюенсом

3·10¹² см⁻², далее положение рефлекса остается неизменным. Интенсивность пика (102) также практически не зависит от дозы облучения. Наблюдается постепенное снижение кристалличности исследуемого слоя образцов керамик и композитов при увеличении флюенса. Степень кристалличности керамик снижается при увеличении ионного флюенса и зависит от их состава (таблица 3). Степень деформации кристаллической решетки YAG (таблица 3) после облучения ксеноном (до 9,3 %) значительно превышает степень деформации после облучения аргоном (не более 0,3 %).

В симметричной геометрии угол первичного рентгеновского пучка и, как следствие, информационная глубина дифракции изменяются непрерывно. Из рисунка 8 видно, что в процессе эксперимента соотношение интенсивности исходных и деформированных фаз изменяется. Это свидетельствует о сложной слоистой структуре в приповерхностном слое образца. По данным РФА и РЭМ, наибольшая объемная доля аморфной фазы в керамике YAG:Nd локализована в поверхностном слое толщиной ~6,5 мкм, в композите YAG:Nd + Mo – ~4 мкм, в композите YAG:Nd + SiC – ~6 мкм.

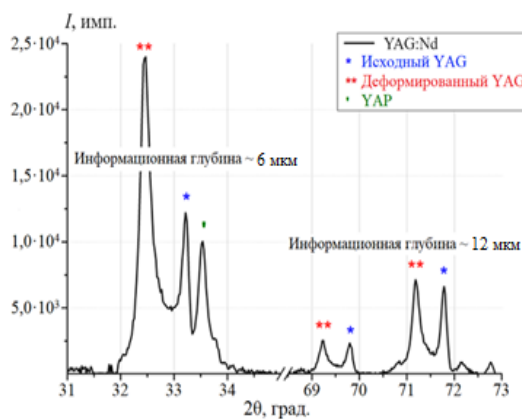


Рисунок 8 – θ/2θ-скан образца YAG:Nd, облученного ионами Xe с флюенсом 3·10¹² см⁻², для двух диапазонов углов с временем выдержки 3 с в одном угловом положении

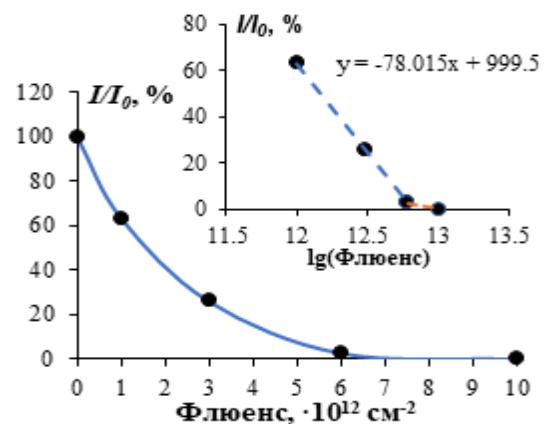


Рисунок 9 – Зависимость относительной интенсивности пика YAG (420) от флюенса в обычных и логарифмических координатах для керамики YAG:Nd. I₀ - интенсивность необлученного образца

Критические флюенсы аморфизации были рассчитаны из зависимости относительной интенсивности пика YAG (420) от величины ионного флюенса (рисунок 9). Рассчитанные значения критических флюенсов и соответствующие им значения в dpa (смещ./атом), рассчитанные в программном комплексе SRIM, составили: $6,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (0,03 dpa) – для керамики YAG:Nd, $9,0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (0,04 dpa) – для композита YAG:Nd + Mo, $5,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (0,021 dpa) – для композита YAG:Nd + SiC.

Показано, что для облученных ксеноном керамик микротвердость приповерхностных слоев меньше, чем микротвердость центральной части образцов (рисунок 10). 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.

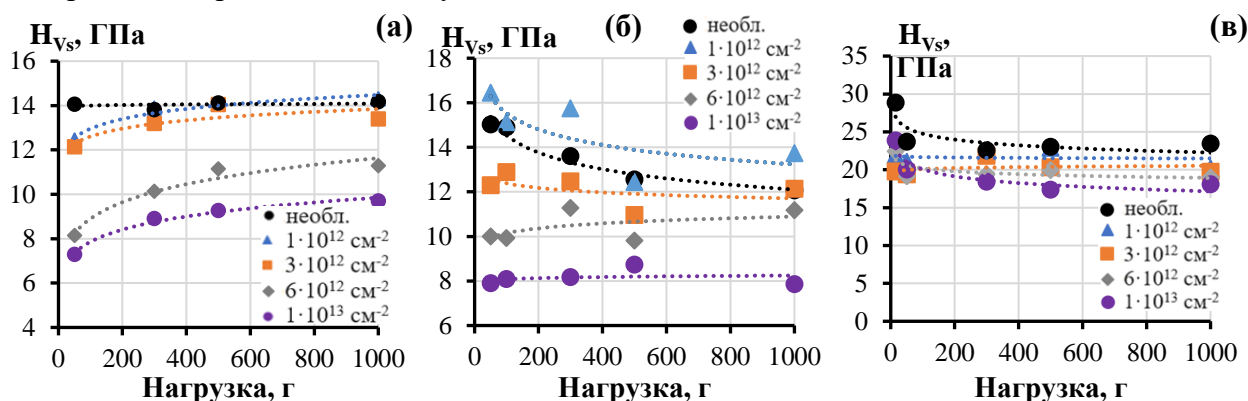


Рисунок 10 – Зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки для керамик YAG:Nd (а) и композитов YAG:Nd + Mo (б) и YAG:Nd + SiC (в) после облучения Хе с различными флюенсами

Восстановление кристаллической структуры граната в поверхностном слое керамики на его основе происходит после отжига при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 11а), при этом степень восстановления составляет около 67 % от I_0 . После отжига при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность рефлексов возрастала и составляла 85 % от I_0 . Повышение температуры отжига до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ не привело к значительным изменениям. После термического отжига происходит перекристаллизация облученной поверхности керамики (рисунок 11б). Микроструктура керамики состоит из темных зерен граната с размером 1-5 мкм и светлых зерен перовскита с размером 0,5-1 мкм.

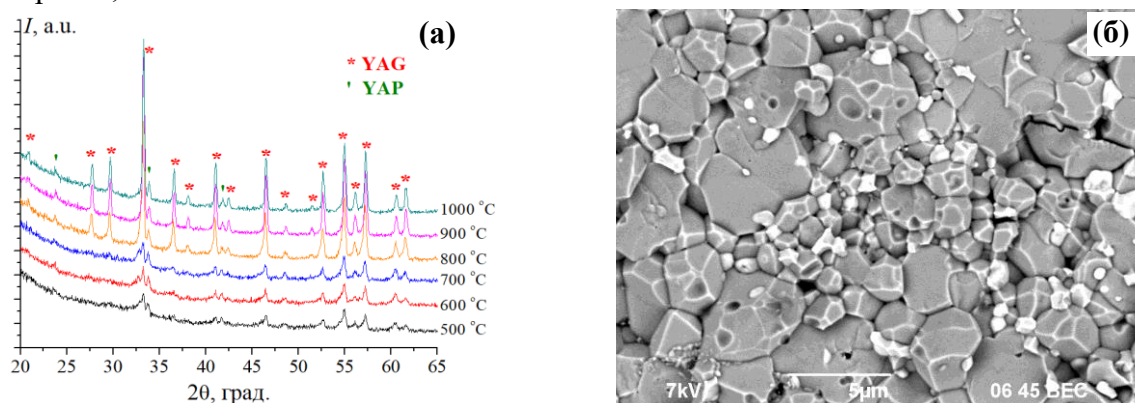


Рисунок 11 – Дифрактограмма керамики YAG:Nd, облученной ионами Хе с флюенсом $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, после отжига при различных температурах (а) и микрофотография облученной поверхности керамики YAG:Nd после отжига при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Влияние внутреннего облучения исследовали на примере керамики YAG:Nd. Для этого при синтезе порошка на этапе смешивания исходных реагентов добавляли 30 мл фракции РЗЭ + ТПЭ (в расчете на 1 г готового продукта), состав которой приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав фракции РЗЭ + ТПЭ

Химический состав							Радиохимический состав			
HNO ₃ , моль/л	La, мг/л	Ce, мг/л	Pr, мг/л	Nd, мг/л	Sm, мг/л	Y, мг/л	¹³⁷ Cs, Бк/л	¹⁵⁴ Eu, Бк/л	²⁴¹ Am, Бк/л	²⁴⁴ Cm, Бк/л
0,50	90	205	76	310	53	26	8,1·10 ⁷	9,6·10 ⁷	1,2·10 ⁹	1,5·10 ⁹

По данным РФА (рисунок 12), кристаллизация образца происходила после отжига при 1000 °С. Образец представлял собой смесь фазы, изоструктурной гранату Y₃Al₅O₁₂ (PDF 000-0033-0040), и примесной фазы, изоструктурной перовскитоподобному оксиду иттрия-алюминия YAlO₃ (PDF 000-0033-0041). Через 2 года хранения фазовый состав полученного соединения не изменился, однако интенсивность рефлексов возрастала на ~ 26 %.

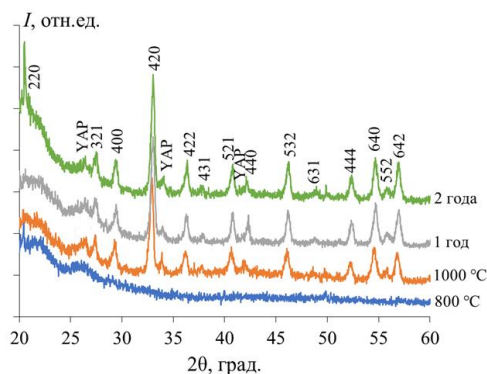


Рисунок 12 – Данные РФА. Оксид YAG:Nd после отжига при 800 °С (а) и 1000 °С (б) и после 1 (в) и 2 (г) года хранения

Так как определяющий вклад вносят α-излучатели ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm с большим периодом полураспада (432,6 и 18,1 лет, соответственно), то мощность поглощенной дозы в течении года меняется незначительно от 7,27·10⁻² до 7,11·10⁻² Гр/с.

В таблице 5 приведено сравнение удельной активности ²⁴¹Am и ²⁴⁴Cm в остеклованных ВАО¹ и в исследуемом образце, а также значение мощности поглощенной дозы в начальный момент времени от α-излучения. Необходимо заметить, что мощность поглощенной дозы в остеклованных ВАО приведена от всех α-излучателей, но, т.к. основной вклад в мощность поглощенной дозы в первые годы

выдержки приходится именно на ²⁴¹Am и ²⁴⁴Cm, то оценку можно считать корректной.

Таблица 5 – Сравнение активности и мощности поглощенной дозы от ВАО

Параметр	Остеклованные ВАО ¹	Керамическая матрица YAG:Nd	Отношение остеклованных ВАО к керамике ^(*)
Активность ²⁴¹ Am, Бк/г	1,87·10 ⁸	3,60·10 ⁷	5,2
Активность ²⁴⁴ Cm, Бк/г	4,17·10 ⁸	4,50·10 ⁷	9,3
Мощность поглощенной дозы, Гр/с	7,28·10 ⁻¹	7,27·10 ⁻²	10,0

Примечание: (*) отношение активностей и мощности дозы в остеклованных ВАО и в образце граната YAG:Nd

Из таблицы 5 видно, что мощность поглощенной дозы в керамической матрице YAG:Nd в 10 раз меньше, чем в остеклованных ВАО. Содержание ²⁴⁴Cm и ²⁴¹Am в соединении

¹ 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.

YAG:Nd составляло около 0,03 масс.%, однако вместимость этой матрицы по отношению к ним составляет около 18 масс.%, в то время как, содержание α -излучателей в остеклованных ВАО не превышало 0,2 масс.%. Интегрируя значения мощности поглощенной дозы в матрице YAG:Nd в течение 2 лет, получим значение: $4,59 \cdot 10^6$ Гр ($4,54 \cdot 10^{15}$ α -распадов/г матрицы).

В п.3.4 приведены результаты химической устойчивости керамик YAG:Nd. Изучалось влияние температуры эксперимента, контактной среды и предварительного облучения ТМЗИ поверхности керамики. Достигнутые минимальные скорости выщелачивания иттрия и неодима, а также механизм их выщелачивания, определенный в соответствии с моделью де Гроота – ван дер Слоота, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты испытаний химической устойчивости керамики YAG:Nd

Температура испытания, °С	Контактная среда	Время испытаний, сут	R _{min} , г/(см ² ·сут)		Механизм выщелачивания
			Y	Nd	
25	Дист. вода	42	$7,11 \cdot 10^{-10}$	$4,14 \cdot 10^{-10}$	Диффузия из внутренних слоев
100	Дист. вода		$1,08 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$	
200	Дист. вода		$1,75 \cdot 10^{-7}$	$4,99 \cdot 10^{-7}$	Вымывание с поверхности
300	Дист. вода		$2,46 \cdot 10^{-7}$	$4,97 \cdot 10^{-7}$	
90	Дист. вода		$1,01 \cdot 10^{-8}$	$6,47 \cdot 10^{-9}$	Растворение поверхностного слоя
	Минеральная вода		$7,36 \cdot 10^{-10}$	$2,67 \cdot 10^{-10}$	Вымывание с поверхности
	0,01М HCl		$8,33 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	Растворение поверхностного слоя
	0,01М NaOH		$<2,63 \cdot 10^{-11}$	$<8,11 \cdot 10^{-11}$	–
90, после облучения Хе с флюенсом $3 \cdot 10^{12}$ см ⁻²	Дист. вода	28	$8,33 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$	До 3 сут – растворение поверхностного слоя, после 3 сут – вымывание с поверхности

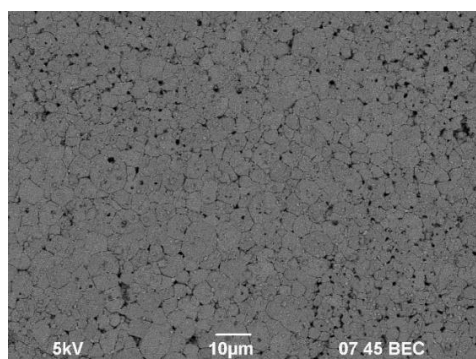


Рисунок 13 – Поверхность образца керамики после автоклавных гидrolитических испытаний в течение 42 сут при 300 °С

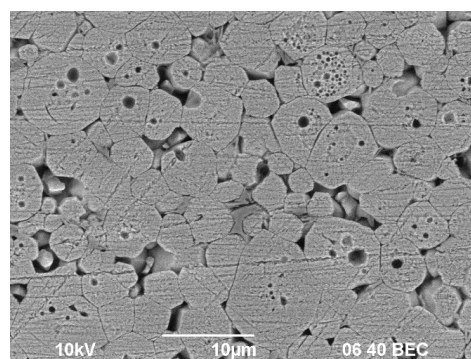


Рисунок 14 – Поверхность керамики YAG:Nd после испытаний в течение 42 сут при 90 °С в кислой среде (0,01М HCl)

Температура эксперимента оказывает существенное влияние на характер разрушения поверхности керамических образцов YAG:Nd. При низких температурах испытаний (25, 100 °С) наблюдается единичное разрушение поверхности вблизи пор. При увеличении температуры испытаний до 200 °С на поверхности керамики YAG:Nd начинают наблюдаться области разрушения по границам зерен, а при повышении температуры до 300 °С

интенсивность разрушения границ зерен возрастает и по окончании испытания вся поверхность образца YAG:Nd занята следами межкристаллитной коррозии (рисунок 13). Фазовый состав керамики при этом не изменяется.

Скорость выщелачивания также существенно зависит от состава контактной среды. 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. В кислой среде скорости выщелачивания иттрия и неодима являлись максимальными. По данным РЭМ (рисунок 14) и РФА, одной из причин резкого увеличения скорости выщелачивания в кислой среде является частичное растворение примесной фазы перовскита YAP (до 2 об.%) в поверхностном слое керамики YAG:Nd.

Облучение оказывает значительное влияние на интенсивность выщелачивания катионов. В дистиллированной воде при 90 °С скорость выщелачивания иттрия из керамики YAG:Nd, облученной ионами Хе с флюенсом $3 \cdot 10^{12}$, возросла в ~760 раз, по сравнению с необлученной керамикой, а скорость выщелачивания неодима возросла в ~310 раз. Стоит отметить, что основной выход компонентов в раствор происходит за первые трое суток испытаний, а после 7 суток испытаний выход катионов снижается в ~1000 раз и становится равным выходу компонентов из необлученной керамики в тех же условиях.

По данным РЭМ (рисунок 15а, б), возможной причиной резкого увеличения скорости выщелачивания катионов на начальном этапе эксперимента является растворение деформированного слоя, образовавшегося в результате облучения ТМЗИ. Такой вывод частично подтверждается данными РФА (рисунок 15в). На дифрактограммах видно, что качественный фазовый состав не изменяется, однако заметно снижение доли деформированной фазы граната, что обуславливает увеличение скорости выщелачивания катионов после облучения.

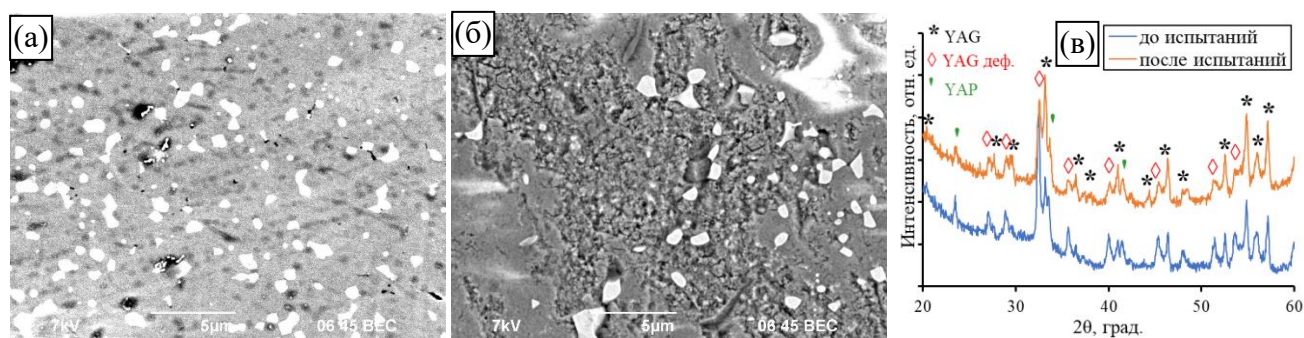


Рисунок 15 – РЭМ-изображение поверхности образцов керамики, облученных ионами Хе с флюенсами $3 \cdot 10^{12}$ до (а) и после (б) гидролитических испытаний и дифрактограммы керамики YAG:Nd до и после испытаний в течение 28 сут при 90 °С в дистиллированной воде (в)

Обобщая результаты исследований химической устойчивости керамики YAG:Nd, можно сделать вывод, что исследуемые керамики обладают высокой гидролитической и химической устойчивостью, 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.

В Приложении А приведены результаты исследования стойкости композитов YAG:Nd + x % SiC (x = 0, 10, 20, 30, 40) к термоудару. Для этого на поверхность образцов наносили трещину с помощью пирамиды Виккерса на твердомере HVS-1000, нагревали их в воздушной печи 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. Изменение длины трещины фиксировали с использованием металлографического микроскопа Leica DR IRM.

Образцы чистого граната YAG:Nd, имеющие низкую трещиностойкость, разрушились после второго цикла термоудара. Композиты YAG:Nd + SiC выдержали полный цикл испытаний (11 циклов «нагрев – охлаждение») без разрушения. Наибольший рост трещин (10–13% от начальной длины трещины) наблюдался в керамике YAG:Nd + 40% SiC, в то время как для образцов с меньшим содержанием SiC он не превышал 4%, что обусловлено пониженной прочностью границ между частицами карбида кремния (SiC/SiC) по сравнению с границами YAG:Nd/YAG:Nd и YAG:Nd/SiC.

В Приложении Б приведен список работ по теме диссертации.

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

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 нанокпозиционные 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 нанокпозиционных 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 к 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 °C (до ~7 Вт·м⁻¹·К⁻¹). 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 Xe ($E = 148$ МэВ) в интервале флюенсов от $6 \cdot 10^{11}$ до $1 \cdot 10^{13}$ ионов/см². 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/см² для Xe) 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 α -частицами, образующимися при распаде ²⁴¹Am и ²⁴⁴Cm, 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 ($2,53 \cdot 10^{15}$ α -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 0,01М 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. Облучение керамики ионами Xe приводит к значительному росту скорости 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 °С выщелачивание Y и Nd происходит за счет их диффузии из внутренних слоев керамики, а при повышении температуры испытаний до 200–300 °С – за счет вымывания с поверхности вследствие межкристаллитной коррозии поверхности керамических образцов. Выщелачивание катионов в кислой среде и дистиллированной воде при 90 °С 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА

Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК:

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.

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.

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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.

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.

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.

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, 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-актинидов) 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 им. 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, 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, 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 докладов 6-ого международного научного семинара "Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей" (Москва, 24–26 октября 2017, с.78–79).

11. **Алексеева Л.С.** Изучение гидrolитической 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 (Нижний Новгород, ННГУ, 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 «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 докладов X Российской конференции «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 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 от 13.12.2018 г. №549-ОД). Авторы: Орлова А.И., **Алексеева Л.С.**, Нохрин А.В., Болдин М.С., Ланцев Е.А.