

Искровое плазменное спекание алюмосиликатных керамических матриц для иммобилизации радионуклидов цезия

© О. О. Шичалин^{а,б}, Е. К. Папынов^{*а,б}, В. Ю. Майоров^а, А. А. Белов^{а,б}, Е. Б. Модин^{а,б},
И. Ю. Буравлев^{а,б}, Ю. А. Азарова^а, А. В. Голуб^а, Е. А. Гридасова^б, А. Е. Сухорада^б,
И. Г. Тананаев^{а-б}, В. А. Авраменко^{а,б}

^а Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159; * e-mail: papunov@mail.ru

^б Дальневосточный федеральный университет, 690091, Владивосток, ул. Суханова, д. 8

^в Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Получена 19.02.2018; после доработки 27.04.2018; принята к публикации 07.05.2018

УДК 66.046.44

Исследованы возможности искрового плазменного спекания (ИПС) для получения высокоплотных керамических матриц, пригодных для прочной и долговременной иммобилизации радионуклидов Cs. Впервые изучены особенности кинетики спекания и фазообразования природного цеолита Дальневосточного месторождения, насыщенного адсорбированными ионами Cs (имитатор радиоцезия), в неравновесных условиях ИПС. Установлены оптимальные технологические режимы ИПС и успешно получены высококачественные керамические и стеклокерамические матрицы на основе цеолитов различных месторождений высокой плотности (98,5–99,8% от теоретической) и механической прочности при сжатии (470–490 МПа), содержащие до 20,8 мас% Cs, с низкими скоростями его выщелачивания [$<10^{-5}$ – 10^{-6} г/(см²×сут)]. Результаты исследования указывают на перспективу практического применения технологии ИПС в области обращения с радиоактивными отходами, а также для радиоизотопной промышленности, при отверждении отработанных форм радиоактивных сорбентов и производстве радионуклидных источников специального назначения.

Ключевые слова: керамические матрицы, ядерная керамика, стеклокерамика, иммобилизация радионуклидов, радионуклидные источники, искровое плазменное спекание.

DOI: 10.1134/S0033831119020084

Захоронение радиоактивных отходов (РАО), а также производство значительной части радиоизотопной продукции основано на иммобилизации радионуклидов в материалы носители (вмещающие матрицы), использующиеся в качестве единиц хранения твердых РАО (ТРО), источников ионизирующего излучения (ИИИ), радиофармацевтических препаратов, радионуклидных генераторов и др. [1]. Выбор матрицы для иммобилизации конкретного радионуклида определяется рядом физико-химических и радиационно-физических характеристик, которые формируют эксплуатационные свойства конечного изделия [2, 3].

Применительно к теплогенерирующему радионуклиду ¹³⁷Cs, который подлежит обязательному персональному захоронению, а также является ценным радиоизотопным сырьем, его иммобилизацию в промышленных объемах проводят в стекла различного состава: свинцово-силикатные (Na₂O–PbO–SiO₂), боросиликатные (Na₂O–B₂O₃–SiO₂), алюмофосфатные (Na₂O–Al₂O₃–P₂O₅) и др. [2, 4]. Востребованность технологий стекловарения высока, что обусловлено возможностью получения больших объемов конечного продукта при реализации безопасных в исполнении технологических

процессов [4]. Однако ввиду своей метастабильности стекла подвержены девитрификации, происходящей под воздействием внешних факторов (температура, давление, радиация и др.), что приводит к снижению их гидролитической устойчивости и выносу радионуклидов в окружающую среду.

В этой связи с точки зрения экологической безопасности наиболее надежными связующими матрицами является керамика и стеклокерамика, отличающаяся термодинамической стабильностью, радиационной, термической и механической устойчивостью [5]. Керамические системы, перспективные для замены стекла, имеют следующий состав: алюмосиликаты {поллуцит (Cs,Na)AlSi₂O₆, цеолиты А – Na[AlSiO₄]·(2–3)H₂O, X – Na[AlSi_{1–1,5}O_{4–5}]·3H₂O и Y – Na[AlSi_{1,5–3}O_{5–8}]·(3–4)H₂O} [6, 7], фосфаты [KMgPO₄, коснарит NaZr₂(PO₄)₃, витлокит Ca₃(PO₄)₂, апатит Ca₅(PO₄)₃OH] [8, 9], сульфаты [лангбейнит K₂Mg₂(SO₄)₃] [10] и др. Традиционные технологии получения данных матриц включают метод плавления [в печах или индукционное плавление в холодном тигле (ИПХТ)] и твердофазный синтез [холодное прессование с последующим спеканием (ХПС) и горячее прессование (ГП)] [11]. Высокие температуры, длительность и многоста-

Таблица 1. Перечень и характеристики керамических матриц с иммобилизованным Cs, полученных спеканием природных цеолитов методом ИПС при температуре 1000°C

Месторождение	Страна, регион	C(Cs ⁺), мас%	ρ , г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	
				до выщелачивания Cs ⁺	после выщелачивания Cs ⁺
Чугуевское	Россия, Приморский край	13.5	2.429	477	357
Лютогское	Россия, Сахалинская обл.	18.1	2.448	102	100
Ягодинское	Россия, Камчатский край	20.8	2.983	45	43
Сокирницкое	Украина, Закарпатская обл.	18.9	2.581	146	49
Бели Баир	Болгария	17.9	2.363	120	113

дийность операций, сложность в подготовке сырья, унос легколетучих радионуклидов, ограниченность в объемах и геометрических параметрах производимого продукта и т.д. являются сдерживающими факторами прогрессирующего развития данных технологий в промышленности применительно к синтезу керамических матриц радионуклидного наполнения.

В настоящее время перспективной технологией порошковой металлургии выступает технология искрового плазменного спекания (ИПС) [12–16]. Перспектива использования ИПС для синтеза керамик ядерного назначения, включая вмещающие радионуклидные матрицы [17, 18], обусловлена рядом таких преимуществ, как низкие температуры спекания (ниже на 30% и более от температуры плавления), гомогенный разогрев материала электроимпульсным током, минимальное время цикла нагрева (несколько минут), достижение максимальной плотности материала (100% от теоретической плотности) без использования связующих компонентов. При этом высокоскоростной электроимпульсный разогрев позволяет сохранять размер исходного зерна консолидируемого порошка, тем самым обеспечивая структурирование внутреннего объема получаемой керамики.

Целью работы явилось исследование искрового плазменного спекания природных алюмосиликатов (цеолитов) различных месторождений, содержащих адсорбированные ионы стабильного цезия (имитатора радиоцезия). Исследование заключается в изучении кинетики консолидации и фазообразования цеолитов в неравновесных условиях электроимпульсного тока. Результаты исследования ориентированы на обоснование перспективности применения ИПС для производства высокоплотных керамических матриц, пригодных для прочной иммобилизации радионуклидов и практически используемых при переработке радиоактивных отходов, а также при производстве радионуклидных источников специального назначения.

Экспериментальная часть

Материалы

Использовали природные алюмосиликаты (табл. 1), цеолиты месторождений Приморского (Чугуевский)

и Камчатского (Ягодинский) краев, Сахалинской (Лютога) и Закарпатской (Сокирницкий) областей, а также Республики Болгария (Бели Баир), с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ [19].

Методика синтеза керамических матриц с иммобилизованным цезием

Сорбционное насыщение порошков цеолитов ионами цезия. Насыщение порошков цеолитов проводили по следующей схеме: порошки цеолитов фракции 100–500 мкм помещали в колбы с раствором нитрата цезия ($C_{Cs} = 5$ г/л) и выдерживали 24 ч на шейкере при комнатной температуре для достижения максимального сорбционного насыщения. Далее порошки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C до полного удаления избыточной влаги.

ИПС консолидация (спекание) порошков цеолитов насыщенных ионами цезия. Консолидацию порошков цеолитов, насыщенных ионами цезия, проводили в токе искровой плазмы на установке SPS-515S фирмы Dr. Sinter*LABTM (Япония) по следующей схеме: 3 г порошка цеолита, насыщенного цезием, помещали в графитовую пресс-форму (диаметром 10 или 15 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па), затем спекали. Спекание образцов проводили при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100°C, скорость разогрева регулировали стадиями: 300°C/мин в диапазоне температур от 0 до 650°C, затем от 650°C и выше – 90°C/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течении 30 мин. Давление прессования при спекании составило 21.5, 24.5, 36.8 и 48.1 МПа в зависимости от условий синтеза, а также было постоянным в течении всего процесса. Разогрев спекаемого материала проводили низковольтным импульсным током в режиме ON/OFF с продолжительностью импульсов и пауз 39.6 и 6.6 мс соответственно.

Определение гидrolитической стойкости керамических матриц

Гидролитическую стойкость керамических матриц оценивали по скорости выщелачивания ионов

цезия при длительном контакте с дистиллированной водой согласно ГОСТ Р 52126–2003. Концентрацию ионов цезия, выщелоченных из образцов матриц в раствор, определяли через 1, 3, 7, 14 и 30 сут методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Скорость выщелачивания рассчитывали по формуле

$$R_n^i = m_n^i / (M_0^i S t_n), \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут}),$$

где m_n^i – масса, г, элемента i , выщелоченного за n -й интервал времени испытания t_n , сут; M_0^i – массовая концентрация, г/г, элемента i в матрице; S – площадь открытой геометрической поверхности образца, см^2 .

Методы исследования

Фазы полученных образцов идентифицировали методом рентгенофазового анализа (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, средняя длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, диапазон углов съемки $10\text{--}80^\circ$, шаг сканирования 0.02° , скорость регистрации спектров – $5^\circ/\text{мин}$) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). Удельную поверхность исходных порошков цеолитов (фракция $50\text{--}100 \text{ мкм}$), а также механически измельченных фрагментов их консолидированных форм (средний размер $500\text{--}1000 \text{ мкм}$) определяли методом БЭТ по низкотемпературной (77 К) сорбции газа на приборе ASAP 2020 MP фирмы Micromeritics (США). Механическую прочность на сжатие ($R_{\text{сж}}$) для образцов цилиндрической формы (диаметр 15 мм , высота от 6 до 10 мм) определяли на разрывных машинах Autograph AG-X plus 50 и 100 кН (Shimadzu, Япония), со скоростью нагрузки 0.5 мм/мин . Удельную плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на весах AdventurerTM (ОНАУС, США). Изображения структуры исследуемых материалов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Carl Zeiss CrossBeam 1540 XB (Германия). Концентрацию Cs в растворе определяли на атомно-адсорбционном спектрометре Thermo M Series (США).

Результаты и обсуждение

В настоящем исследовании продемонстрированы возможности технологии ИПС для консолидации порошков природных цеолитов различных месторождений (табл. 1) с целью получения керамических матриц, пригодных для иммобилизации радиоактивного Cs.

Опыты по изучению специфики формирования керамических матриц по методу ИПС и по выбору

Таблица 2. Физико-химические характеристики керамических матриц с иммобилизованным Cs, полученные спеканием цеолита Чугуевского месторождения методом ИПС

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	$S_{\text{уд}}(\text{БЭТ}), \text{ м}^2/\text{г}$	Прочность на сжатие, МПа	
			до выщелачивания Cs^+	после выщелачивания Cs^+
700	1.377	17.6	22	6
800	1.420	12.6	27	8
900	2.035	1.4	123	43
1000	2.429	0.1	477	305
1100	2.429	0.1	490	357

оптимальных условий синтеза проводили на примере спекания цеолита Чугуевского месторождения (Приморский край), предварительно насыщенного цезием. Высокое качество полученных цезийсодержащих матриц оценивали в первую очередь по их физико-химическим характеристикам, которые представлены в табл. 2.

Экспериментально установлено, что максимальная величина сорбционного насыщения цеолита Чугуевского месторождения цезием составляет 13.5% (табл. 1). ИПС консолидация данного порошка позволяет формировать керамические композиты, для которых параметры плотности и механической прочности зависят от температурных режимов процесса. Согласно зависимостям на рис. 1, уплотнение порошка и соответственно его спекание протекает при температуре свыше 800°C . Максимальная плотность $2.429 \text{ г}/\text{см}^3$ (99.8% от теоретического значения) и прочность $477\text{--}490 \text{ МПа}$ образцов керамики достигаются при 1000°C . Указанные значения коррелируют с резким снижением удельной поверхности порошка до минимальной величины $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ при высокотемпературном разогреве, что также указывает на его активное спекание. Очевидно, что в области высоких температур (более 1000°C) твердофазные реакции активизируют процессы деформации с достижением пластического течения твердого тела. В этих условиях спе-

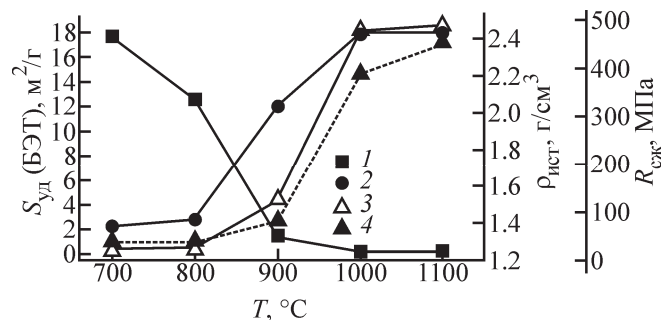


Рис. 1. Зависимости физико-химических характеристик керамических матриц на основе Чугуевского цеолита от температуры ИПС. 1 – $S_{\text{уд}}(\text{БЭТ})$, 2 – $\rho_{\text{ист}}$, 3 – $R_{\text{сж}}$ до выщелачивания Cs^+ , 4 – $R_{\text{сж}}$ после выщелачивания Cs^+ .

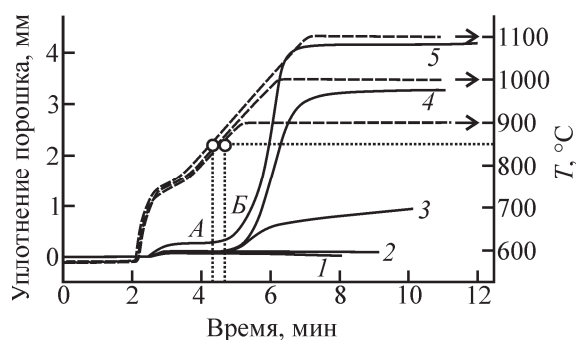


Рис. 2. Динамика уплотнения порошка цеолита Чугуевского месторождения, содержащего Cs, при спекании методом ИПС при различных температурах, °С: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1100. Давление прессования 24.5 МПа. Сплошная линия – уплотнение, пунктир – температура разогрева; то же на рис. 3. А, Б – пояснения см. в тексте.

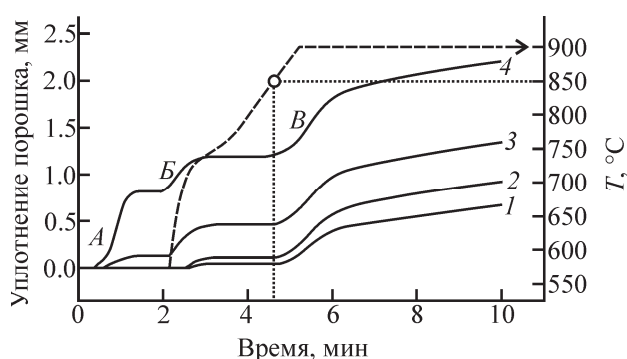


Рис. 3. Динамика уплотнения порошка цеолита Чугуевского месторождения, содержащего Cs, при спекании методом ИПС при постоянной температуре 900 °С и различном давлении прессования, МПа: 1 – 21.5, 2 – 24.5, 3 – 36.8, 4 – 48.1. А, Б – пояснения см. в тексте.

каемый материал становится пластичным, в результате происходит его сплавление с образованием монолитной структуры.

Кинетика спекания порошков цеолита Чугуевского месторождения, содержащих Cs, была изучена по динамике их уплотнения в ходе ИПС обработки при различных температурах и давлении прессования (рис. 2, 3). По результатам исследования выявлено, что уплотнение порошка цеолита происходит в несколько стадий за счет деформаций, вызванных механическим и термическим воздействием. Область А на рис. 2 – общая для всех типов образцов независимо от температуры их получения и отвечает механической деформации исходного порошка на начальной стадии его спекания за счет приложенного постоянного давления прессования. Область Б соответствует деформации, вызванная разогревом материала до температуры спекания/плавления с последующим его уплотнением. Согласно температурной кривой разогрева и кривым уплотнения порошков, начальные стадии

их спекания (начало перегиба области Б) соответствуют температуре 850 °С. Последующее повышение температуры приводит к интенсивному спеканию порошков и изменению физико-химических характеристик конечных образцов (рис. 1, табл. 2). Зависимости, полученные для образцов, синтезированных при 1000 и 1100 °С, практически аналогичны друг другу, что указывает на вероятную однотипность образцов по фазовому составу, как и в случае их характеристик (рис. 1, табл. 2).

Динамика уплотнения порошка при спекании в условиях более высоких давлений (36.8 и 48.1 МПа) имеет свою особенность, где на начальной стадии процесса происходит дополнительное механическое уплотнение (область А, рис. 3). Области Б и В уплотнений соответствуют вышеописанным механическим и термическим деформационным эффектам, вызывающих уплотнение порошка, однако очевидным отличием являются их величины, которые для высоких давлений значительно выше. Температура начала спекания порошков независимо от приложенной нагрузки составляет 850 °С.

Методом РЭМ определено, что в области умеренных температур 700–800 °С происходит равномерное спекание порошка цеолита по границам контактов его частиц, при этом их форма и размер частично сохраняются (рис. 4, а, а*, б, б*). В этом случае керамика имеет пористую структуру внутреннего и внешнего типа за счет естественных пор цеолита и пор, образованных при взаимодействии и упаковке частиц, удельная поверхность образцов керамики составляет 12–17.6 м²/г (табл. 1). Выявлено, что повышение температуры ИПС свыше 800 °С приводит к разрушению пористой структуры в компаунде, что связано с ростом частиц и их сплавлением. Морфология поверхности скола образца, полученного при 900 и 1000 °С, аналогична друг другу и соответствует монолитной структуре, как показано на примере образца, спеченного при 1000 °С (рис. 4, в, в*, г, г*).

Кинетика спекания цеолита коррелирует с особенностями его фазовых превращений. В частности, при повышении температуры спекания цеолита Чугуевского месторождения происходит аморфизация его кристаллических фаз (морденита и гейландита), о чем свидетельствуют соответствующие дифрактограммы (рис. 5). В области высоких температур ИПС 1000 и 1100 °С происходит образование вещества аморфной структуры. В области данных температур очевиден процесс остекловывания спекаемого алюмосиликата, образуется стеклофаза, при этом наблюдается усадка и уплотнение образующейся массы (рис. 2). Получаемые образцы стеклокерамики характеризуются повышенной

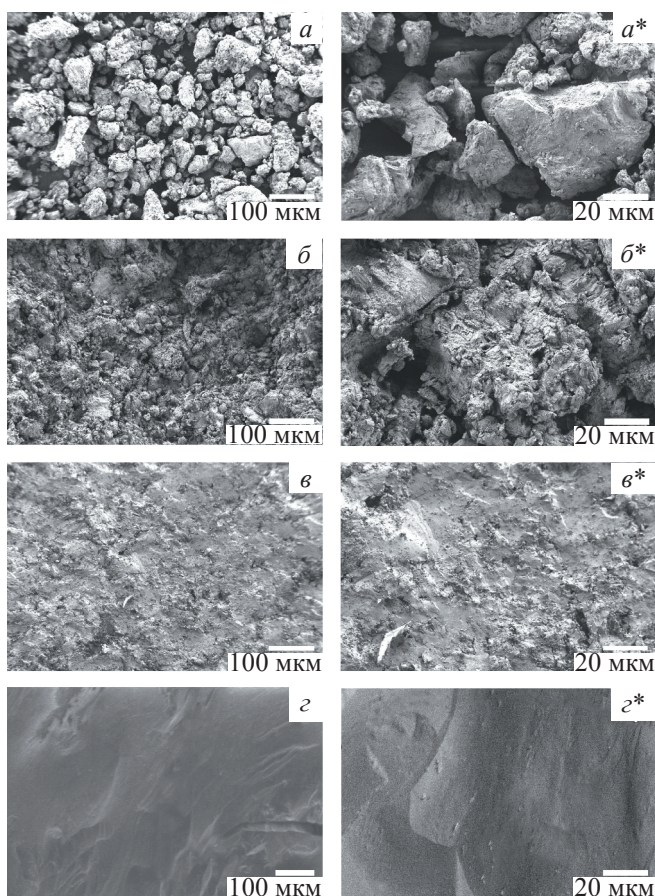


Рис. 4. РЭМ изображения исходного порошка цеолита Чугуевского месторождения (*a, a**) и образцов керамики, полученных на его основе по технологии ИПС при 800 (*б, б**), 900 (*в, в**) и 1000°C (*з, з**). Давление прессования при ИПС спекании 24.5 МПа. Изображения, отмеченные звездочкой, даны в увеличенном масштабе.

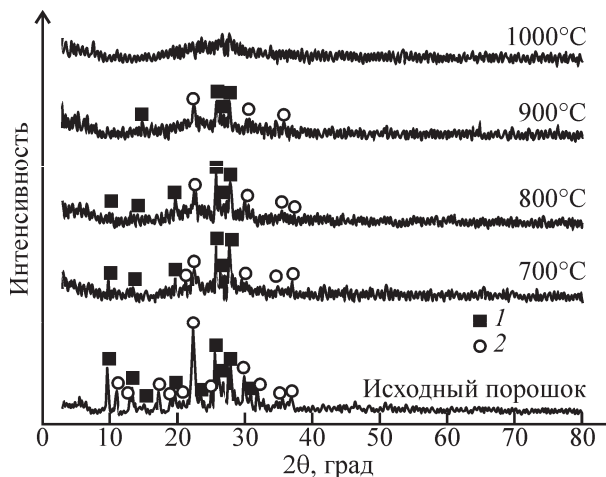


Рис. 5. Рентгенограммы исходного порошка цеолита Чугуевского месторождения и полученных на его основе керамических матриц, содержащих Cs, синтезированных ИПС методом. 1 – морденит, 2 – гейландит.

механической прочностью по сравнению с другими образцами (табл. 2, рис. 1). Состав кристаллических фаз низкотемпературных образцов матриц остается неизменным при нагреве до 900°C (рис. 5).

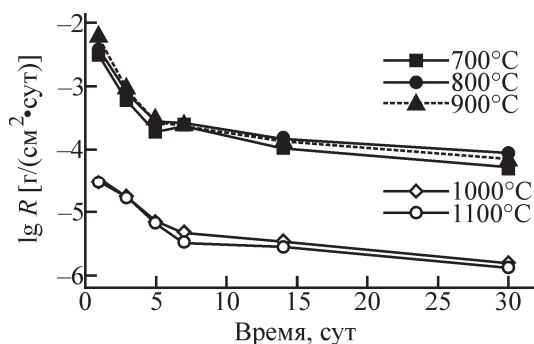


Рис. 6. Скорость выщелачивания Cs из керамических матриц, полученных при спекании цеолита Чугуевского месторождения методом ИПС при различных температурах.

В работе проведена оценка гидролитической стойкости получаемой алюмосиликатной керамики, что является основным показателем качества для твердых матриц с радионуклидным наполнением. Исследование основано на определении скорости выщелачивания Cs из объема полученных образцов керамики при их длительном контакте с водным раствором. Установлено, что матрицы высокотемпературного ИПС синтеза (1000°C и более), полученные на основе цеолита Чугуевского месторождения и содержащие до 13.5 мас% цезия, наиболее устойчивы к выщелачиванию по сравнению с другими образцами. Десорбция цезия из их объема минимальна и составляет 10^{-5} – 10^{-6} г/(см²·сут) (рис. 6).

Очевидно, что низкая скорость выщелачивания Cs из высокотемпературных образцов связана с образованием стеклофазы в составе матрицы (рис. 5), что определяет высокую прочность фиксации Cs в ее объеме. Кроме того, установлено, что конструкционная прочность матриц после длительного контакта с испытуемым раствором значительно снижается (табл. 2, рис. 1), но при этом остается в высоких допустимых пределах (согласно требованиям ГОСТ, не менее 50 МПа) [20]. Значительные отличия в скоростях выщелачивания Cs из объема различных матриц, вероятнее всего, связаны с индивидуальностью механизмов сорбции и химического связывания Cs в порошках цеолитов и их керамических компактах, что требует отдельного исследования.

Таким образом, проведение ИПС консолидирования цеолита Чугуевского месторождения при температуре 1000°C и выше является оптимальным для получения высокоплотной и гидролитически стойкой керамики с иммобилизованным в ее объеме цезием. Данный режим был применен для консолидации природных цеолитов различных месторождений (табл. 1). Характеристики полученных керамических матриц, содержащих Cs, различны, что, вероятно, обусловлено индивидуальными физико-химическими свойствами цеолитов. В частности,

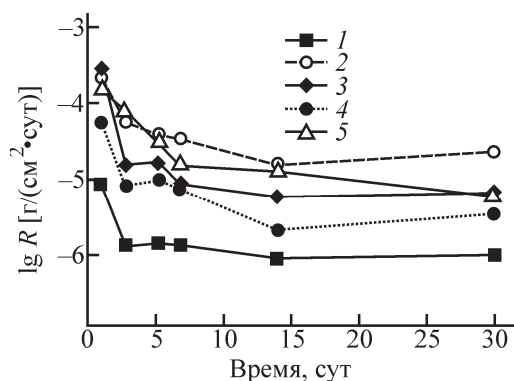


Рис. 7. Скорость выщелачивания Cs из керамических матриц, полученных спеканием различных природных цеолитов методом ИПС при 1000°C. Месторождения: 1 – Сокирницкое, 2 – Бели Баир, 3 – Ягодинское, 4 – Лютогское, 5 – Чугуевское.

установлено, что естественная сорбционная емкость по Cs исследуемых цеолитов варьируется в пределах 13.5–20.8 мас% (табл. 1). Сравнительная оценка гидrolитической стойкости указанных матриц показала, что скорость выщелачивания Cs для всех образцов находится в допустимо низких пределах 10^{-5} – 10^{-6} г/(см²·сут) (рис. 7). Следует указать, что наименьшую степень выщелачивания и соответственно наиболее прочное связывание Cs обеспечивает цеолит Сокирницкого месторождения (Закарпатская обл. Украины). Качественные показатели полученных стеклокерамических матриц, содержащих имитатор радионуклида, отвечают требованиям ГОСТ для отвержденных форм высокоактивных отходов [20].

Таким образом, нами изучены возможности технологии ИПС применительно к получению керамических матриц на основе природных цеолитов, которые могут быть пригодны для прочной иммобилизации радионуклидов цезия. Впервые исследована особенность фазообразования и кинетика спекания цеолита Чугуевского месторождения (Приморский край) в неравновесных условиях ИПС. Установлено, что кристаллическая структура цеолита при электроимпульсном разогреве стабильна до 900°C, а в области высоких температур (от 1000°C и выше) происходит его аморфизация с образованием стеклоподобного материала. Основное уплотнение порошков цеолитов и соответственно их активное спекание происходят в минимально короткий промежуток времени (1 мин) при температуре свыше 850°C. При этом максимальная плотность и прочность керамических образцов достигается при 1000°C. Показано, что остекловывание керамики, содержащей Cs, является ключевым показателем ее гидrolитической стойкости. Высокая степень связывания иммобилизованного Cs в объеме полученных алюмосиликатных матриц обеспечивается стеклофазой, оптимальная температура

образования которой для различных цеолитов составляет не менее 1000°C.

Перспективность применения технологии ИПС может быть обоснована более щадящими технологическими режимами процесса и качеством получаемых материалов. В частности, технология ИПС обеспечивает получение стеклокерамических матриц с иммобилизованным Cs (имитатором радиоцезия) при температуре 1000–1100°C и времени изготовления менее 5 мин без дополнительных стадий предварительного фракционирования сырья. Алюмосиликатная основа матриц за счет структурной пористости и высокой доли свободного объема обеспечивает равномерное сорбционное накопление Cs до 20.8 мас%. При этом матрицы обладают низкими скоростями выщелачивания Cs водой [менее 10^{-5} – 10^{-6} г/(см²·сут)], а также имеют высокую прочность при сжатии – 470–490 МПа.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект N 17-73-20097). Разработка методологии аналитического определения точных количеств имитатора радиоцезия в растворе, вымытого из отвержденных радионуклидных матриц, а также определение гидrolитической стойкости матриц были проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект N 17-03-00288а).

В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований», а также компании Shimadzu при финансовой поддержке стипендии Genzo Shimadzu.

Список литературы

- [1] Алой А. С., Баранов С. В., Логунов М. В. Источники гамма-излучения с цезием-137: свойства, производство, применение. Озерск: Маяк, 2013. 231 с.
- [2] Ojovan M. I., Lee W. E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Elsevier, 2014. 2nd Ed. P. 376.
- [3] Caurant D., Loiseau P., Majerus O. et al. Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. Nova, 2009. P. 359.
- [4] Bevilacqua A. M., Messi de Bernasconi N. B., Russo D. O. et al. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 229. P. 187–193. DOI: 10.1016/0022-3115(95)00229-4.
- [5] Wang L., Liang T. // J. Adv. Ceram. 2012. Vol. 1. P. 194–203. DOI: 10.1007/s40145-012-0019-8.
- [6] Yanase I., Tamai S., Matsuura S., Kobayashi H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. P. 3173–3179. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.020.
- [7] Iucolano F., Liguori B., Sabov L. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2008. Vol. 174. P. 537–540. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)80258-3.
- [8] Орлова А. И., Трошин А. Н., Михайлов Д. А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 1. С. 87–92.
- [9] Vykov D. M., Konings R. J. M., Orlova A. I. // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 439. P. 376–379. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.120.
- [10] Martynov K. V., Nekrasov A. N., Kotel'nikov A. R., Tananayev I. G. // Glass Phys. Chem. 2017. Vol. 43, N 1. P. 75–82. DOI: 10.1134/S1087659617010096.

- [11] *Omerašević M., Matović L., Ružić J. et al.* // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 474. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.03.006.
- [12] *Tokita M.* // Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties. Elsevier, 2013. 2nd Ed. P. 1149–1178. DOI: 10.1016/B978-012654640-8/50007-9.
- [13] *Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2014. Vol. 16. P. 830–849. DOI: 10.1002/adem.201300409.
- [14] *Papynov E. K., Shichalin O. O., Mayorov V. Yu. et al.* // Nanotechnol. Russia. 2017. Vol. 12, N 1–2. P. 49–61.
- [15] *Simonenko E. P., Simonenko N. P., Papynov E. K. et al.* // J. Sol–Gel Sci. Technol. 2017. Vol. 82. P. 748–759. DOI: 10.1007/s10971-017-4367-2.
- [16] *Sakharov K. A., Simonenko E. P., Simonenko N. P. et al.* // Ceram. Int. 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.188.
- [17] *Orlova A. I., Volgutov V. Y., Mikhailov D. A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 446. P. 232–239. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.11.025.
- [18] *O'Brien R. C., Ambrosi R. M., Bannister N. P. et al.* // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 393. P. 108–113.
- [19] *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
- [20] *ГОСТ Р 50926–96.* Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. Введ. 01.01.1997. М.: Изд-во стандартов, 1996. 8 с.