УДК 621.039.7

# О КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ Nd-Тi-МАТРИЦЫ АКТИНИДОВ

© 2022 г. Член-корреспондент РАН С. В. Юдинцев<sup>1,\*</sup>, С. С. Данилов<sup>2</sup>,

А. А. Ширяев<sup>3</sup>, И. М. Мельникова<sup>4</sup>

Поступило 22.03.2022 г. После доработки 06.04.2022 г. Принято к публикации 07.04.2022 г.

Исследовано выщелачивание Np и Pu водой из образцов, сложенных двумя титанатными фазами: Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (75%) и Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (25%). Скорости выщелачивания из них актинидов при  $T = 90^{\circ}$ C снижаются со временем взаимодействия и на 28-е сутки эксперимента равны  $10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup> сутки) для Pu и 7 ×  $10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup> сутки) для Np. Более высокое значение у нептуния связано, вероятно, с тем, что он находится в образцах в валентных состояниях IV и V, а плутоний – в состояниях III и IV. Показано, что на скорость выщелачивания существенное влияние оказывает кислотность раствора. В близнейтральных условиях, характерных для глубоких хранилищ, матрицы для иммобилизации актинидов на основе титанатов РЗЭ можно считать коррозионно-стойкими. Рассмотрены причины образования перовскитоподобной фазы состава Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Они могут быть связаны как с высокой температурой, так и восстановительными условиями процесса синтеза.

*Ключевые слова:* радиоактивные отходы, актиниды, иммобилизация, выщелачивание **DOI:** 10.31857/S2686739722070192

Обращение с высокорадиоактивными отходами (ВАО) – это важная проблема, от которой зависит устойчивое и безопасное функционирование ядерной энергетики. Один из путей ее решения связан с выделением из жидких ВАО групп элементов для размешения в глубоких хранилищах в форме устойчивых в водах матриц [1]. Главную радиэкологическую угрозу в долгосрочном плане представляют трансурановые актинилы (Np, Pu, Am, Cm). Известны [1–3] способы фракционирования отходов переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) с выделением редкоземельных элементов (РЗЭ) и малых актинидов, МА (Am, Cm). Часть этих приемов уже проверена на реальных отходах и имеет уровень готовности, необходимый для внедрения. В составе РЗЭ-МА-

фракции преобладают стабильные легкие РЗЭ группы церия, доля малых актинидов ( $Am^{241,243}$  и  $Cm^{244,245}$ ) составляет от 5 до 10 мас %. Доли отдельных РЗЭ в их общем количестве для ОЯТ с выгоранием 45 ГВт в сутки/т после 5 лет хранения равны [3], отн. %: 41% Nd, 24% Ce, 12% La, 11% Pr, 8% Sm, еще 4% приходится на Y, Gd, Eu.

Для иммобилизации ВАО предложены кристаллические фазы с высокой емкостью и устойчивые в воде [1, 4–10]. При поиске оптимальных типов матриц используют стабильные имитаторы, выбор которых основан на близости кристаллохимических свойств (заряда и ионных радиусов) этих элементов и актинидов. Для РЗЭ-МАфракции имитатором служит Nd [1, 6], поэтому титанаты неодима интересны как матрицы для РЗЭ-актинидной фракции. Исследования их свойств касаются, в основном, поведения при облучении [6, 7], немногие работы [8-11] посвящены устойчивости в растворе и только в одной статье [12] изучалось выщелачивание из Nd-Ті-керамики реальных актинидов (<sup>244</sup>Cm). Скорости выщелачивания Nd из Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Nd<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub> в воде при 90°C или рассоле (200°С) равны 10<sup>-7</sup>-10<sup>-9</sup> г/(см<sup>2</sup> в сутки), что близко к значениям для матриц на основе цирконолита, пирохлора, бритолита в сходных условиях [6]. В наиболее экстремальных условиях (200-240°С, вода, хлоридный рассол) скорости выщелачивания Nd из образца керамики, содержащей  $Nd_4Ti_9O_{24}$ , в опытах длительностью от 28

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии Государственной корпорации "Росатом", Москва, Россия

<sup>\*</sup>*E-mail: yudintsevsv@gmail.com* 





**Рис. 1.** Рентгено-флюоресцентные спектры керамик (черное – образец с Ри, красное – с Np). Ось интенсивностей приведена в логарифмическом масштабе. Имеется примесь Ca, Si и U.

до 42 сут меняются от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  г / (см<sup>2</sup> в сутки). В предположении равномерности процесса это соответствует скорости растворения в первые микроны за год. Полученные данные позволяют определить титанаты Nd как высокоустойчивые к коррозии.

Наряду с РЗЭ и МА в составе фракции могут быть небольшие количества U, Np и Pu [2]. Кроме того, распад Am<sup>241,243</sup> и Cm<sup>244,245</sup> приведет со временем к накоплению изотопов Np<sup>237</sup> и Pu<sup>239-241</sup>. Поэтому нами изучена гидролитическая устойчивость Nd-Ті-матриц с 0.06 мас. % <sup>239</sup>Ри или <sup>237</sup>Np. Их синтез проводили прессованием при 25°С оксидной шихты с мольным отношением TiO<sub>2</sub>: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 3, последующей пропиткой таблеток раствором <sup>239</sup>Ри или <sup>237</sup>Np и спеканием 8 ч при 1350°С. Рентгено-флюоресцентный анализ (рис. 1) показал, что главные элементы в образцах – это Ті и Nd; обнаружены Ри или Np и U, Na, Al и Si (доли мас. %). В образце с Np примесей меньше, т.е. они в основном были в реактиве Ри. По данным рентгенофазового анализа (рис. 2) оба образца сложены фазами Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (пр. гр. *I*4/*mmm*) и Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*P*2<sub>1</sub>) в весовом отношении 75%: 25%, которые обладают структурой перовскитового типа. Имеется небольшое количество не идентифицированной фазы (или фаз), возможно оксидов неодима или титана.

Исследования по выщелачиванию Np и Pu из керамик проводили в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Монолитные образцы и дистиллированную воду помещали в автоклав с тефлоновыми вставками и выдерживали в электропечи при 90°С с периодической заменой раствора. Площадь поверхности образцов рассчитывали из их геометрических размеров, соотношение поверхности и объема раствора составляло  $10 \text{ m}^{-1}$ . Замену раствора проводили на 1, 7, 14, 21-е сутки, через 28 сут эксперимент завершали. Содержания Np и Pu в растворах после опыта определяли на  $\alpha$ -спектрометре ("Analyst" Canberra). В диапазоне энергий 3.5–6.2 МэВ значение фона равно 5 ×  $10^{-5}$  имп/сек. Дифференциальную скорость выщелачивания *i*-ого элемента за *n*-й интервал време-

ни  $R_n^i$ , г/(см<sup>2</sup>·сут), вычисляли по формуле (1):

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i S \Delta t_n},\tag{1}$$

где  $m_n^i$  — масса элемента, выщелоченная за *n*-й интервал времени, г;  $M_{0,n}^i$  — массовая концентрация элемента в образце в начале *n*-го периода г/г; S — площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\Delta t_n$  — длительность *n*-го периода выщелачивания между сменами раствора, сутки.

Интегральную скорость выщелачивания *i*-го элемента за *k*-й интервал времени  $V_k^i$ , г/(см<sup>2</sup> сут), вычисляли по формуле (2):

$$V_k^i = \frac{m_k^i}{M_0^i S t_k},\tag{2}$$

где  $m_k^i$  — масса элемента, выщелоченная за k-й интервал времени, г;  $M_0^i$  — массовая концентрация элемента в образце, г/г; S — площадь поверхности образца, контактирующая с водой, см<sup>2</sup>;  $t_k$  — продолжительность k-го периода выщелачивания от начала опыта, сутки.

Скорости выщелачивания Np и Pu из образцов, как и в большинстве других случаев, снижаются со временем (рис. 3). Причиной тому считается образование на поверхности образца при контакте с раствором тонкого защитного слоя, обогащенного титаном [4-6]. Дифференциальная скорость выщелачивания Ри при 90°С на 28-е сутки составила  $10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup> сутки), а для Np она почти на 2 порядка выше и равна  $7 \times 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup> сутки). Это, скорее всего, обусловлено различной степенью их окисления: IV и V у Np, III и IV у Pu [4], из-за чего нептуний хуже удерживается в структурах титанатов. Ранее установлено [12], что скорость выщелачивания Ст (вода, 90°С) из фазы состава (Nd,Cm)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> с 2 мас. % <sup>244</sup>Cm составила  $10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup> сутки). Это на один (Np) или три (Pu) порядка выше, чем из изученной керамики, состоящей из фаз Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> и Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Возможное объяснение такого различия состоит в увеличении кислотности раствора в опытах с кюриевым образцом из-за радиолиза до pH 4.



**Рис. 2.** Рентгенограммы керамик с Np и Pu: \* – Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, остальные рефлексы – Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Свойства титанатных керамик с искусственными актинидами, включая устойчивость в воде и водных растворах, анализировались в работах [5, 6, 12-17]. Основная часть этих исследований выполнена в связи с поиском матриц для избыточного оружейного плутония. Опыты проводили в статических и динамических условиях при 90°С и pH раствора от 2 до 12 с цирконолитом состава Ca(Zr,Pu)(Ti,Hf)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> пирохлорами состава  $(Gd,Pu)_{2}Ti_{2}O_{7}$ И или (Ca,Gd,Hf,U,Pu)<sub>2</sub>(Ti,Hf)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Скорость выщелачивания Ри водой составила 10<sup>-8</sup> г/(см<sup>2</sup> сутки) в начале взаимодействия и снизилась до 10<sup>-9</sup> г/(см<sup>2</sup> сутки) через 300 сут, для цирконолита ее значение в 2-3 раза ниже, чем для пирохлора. Близкие значения получены в динамических условиях при низкой скорости обновления раствора, при быстром просачивании скорости выщелачивания Ри возрастают до 10<sup>-7</sup> г/(см<sup>2</sup> сутки). После аморфизации структуры фаз из-за распада актинидов скорость выщелачивания Ри растет в 10 раз для цирконолита и в 20-50 раз для пирохлора, но остается на 1-2 порядка ниже, чем у стеклообразных матриц ВАО [16].

Сильное влияние pH раствора на выщелачивание церия из фазы  $Ce_2Ti_2O_7$  (табл. 1) установлено в работе [8]. Скорость выщелачивания Nd из керамики состава Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в опытах с заменяемым каждые сутки раствором HNO<sub>3</sub> (pH = 1) составила около 10<sup>-4</sup> г (см<sup>2</sup> в сутки) при 90°С [11]. Это доказывает ускорение коррозии матрицы актинидов в случае повышения кислотности раствора. В реальном хранилище радиолитическое подкис-



**Рис.** 3. Дифференциальная (а) и интегральная (б) скорости выщелачивания Ри и Np водой из керамик фазового состава  $Nd_2Ti_3O_9$  (75 мас. %) –  $Nd_2Ti_2O_7$  (25 мас. %) при 90°С. Точность определения значений скорости выщелачивания показана вертикальными отрезками.

ление воды будет выражено в меньшей степени, если вообще проявлено. Это связано с тем, что содержание короткоживущего <sup>244</sup>Cm (период полураспада равен 18 лет) в матрице с РЗЭ-МАфракцией равно 0.2 мас. %, что на порядок меньше, чем в работе [12]. Кроме того, контейнер и упаковка ВАО должны обеспечить физическую изоляцию матрицы от подземных вод на срок порядка 500 лет, за который <sup>244</sup>Ст полностью распадется до <sup>240</sup>Ри (6537 лет). Периоды полураспада других актинидов РЗЭ-МА-фракции и их дочерних элементов варьируются от 433 лет (<sup>241</sup>Am) до 2.14 млн лет (<sup>237</sup>Np). Радиолитическое изменение рН подземных вод в хранилище ВАО будет подавляться их реакцией с металлическим контейнером и буфером на основе бентонита, что обеспечит их значения pH, близкие к нейтральным. Несомненно, что в таких условиях коррозионная устойчивость матрицы РЗЭ-МА окажется существенно выше.

В работе [18] изучены керамики, содержащие до 50 мас. %  $Nd_2O_3$  и состоящие из  $Zn_2TiO_4$ ,  $NdPO_4$  (монацит) и двух перовскитоподобных фаз –  $Nd_2Ti_2O_7$  и  $(Ca_{0.4}Nd_{0.6})_{1.54}Ti_2O_6$ . Скорость выщелачивания Nd из них определена методом PCT-B

Состав раствора и температура в экспериментах		Ce (ppm)	Ti (ppm)
рассол, г/л: 42 Na <sup>+</sup> , 30 K <sup>+</sup> , 35 Mg <sup>2+</sup> ,	25°C	<10*	<0.1*
$0.6 \text{ Ca}^{2+}$ , 190 Cl <sup>-</sup> , 3.5 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1.3 BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	50°C	<10*	<0.1*
0.1 M NaCl	25°C	<2*	<3*
	50°C	<2*	<3*
0.1 M HCl	25°C	301 ± 32 (0.2*)	1 (0.002*)
	50°C	305 ± 133 (0.2*)	<0.002*

Таблица 1. Содержание элементов в растворе после контакта с Ce<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при 25 и 50°C [8]

\* – предел обнаружения элемента.

 $(90^{\circ}C, вода, смена раствора, 28 сут). Она максимальна в первые сутки, затем снижается и уже через 7 сут становится постоянной, примерно <math>10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup> сутки). Устойчивость перовскитоподобных фаз Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и (Ca<sub>0.4</sub>Nd<sub>0.6</sub>)<sub>1.54</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в растворе выше, чем у монацита, NdPO<sub>4</sub>. Эти испытания показали, что данные фазы способны надежно иммобилизовать Nd (имитатор РЗЭ-актинидной фракции).

Рассмотрим влияние состава шихты и условий синтеза на строение Nd-Ті-керамик. В системе  $Nd_2O_3$ -TiO<sub>2</sub> образуются [19]: Nd<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (кратко NT),  $Nd_2Ti_2O_7$  (NT<sub>2</sub>),  $Nd_2Ti_4O_{11}$  (NT<sub>4</sub>),  $Nd_4Ti_9O_{24}$  $(N_2T_9)$ . При мольном отношении TiO<sub>2</sub> : Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равном 3, должна доминировать фаза  $N_2T_9$ , но изученные нами образцы состоят из фаз NT<sub>3</sub> (главная) и NT<sub>2</sub> (второстепенная). Та же ситуация наблюдалась при синтезе керамики с Ст [12]: вместо N<sub>2</sub>T<sub>9</sub> образовалась фаза NT<sub>3</sub> со структурой перовскитового типа. Причиной этого мы считали восстановительные условия с протеканием реакции  $(Nd,Cm)_4Ti_9O_{24} = 2(Nd,Cm)_2Ti_3O_9 + Ti_3O_5c$ появлением оксида титана, в котором часть Ті находится в виде Ti<sup>3+</sup>. Изучение системы Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> [20] показало, что фаза NT<sub>3</sub> образуется выше 1200°С по реакции:  $0.2N_2T_9 + 0.6NT_2 = NT_3$ . Таким образом, образование фазы  $NT_3$  вместо  $N_2T_9$ могут вызывать высокая температура и восстановительные условия. По данным работы [20], фаза N<sub>2</sub>T<sub>9</sub> стабилизируется при избытке TiO<sub>2</sub> в шихте относительно ее формулы, что обеспечит формирование керамики, состоящей из Nd<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub> и рутила (TiO<sub>2</sub>), как это, например, показано в нашей предыдущей работе [9].

Таким образом, скорости выщелачивания Pu в воде из керамик на основе фаз  $Nd_2Ti_3O_9$  и  $Nd_2Ti_2O_7$ со структурой перовскитового типа составили около  $10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup> сутки). Это близко к значениям у титанатных матриц на основе цирконолита Ca(Zr,Pu)(Ti,Hf)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и пирохлоров (Gd,Pu)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (Ca,Gd,Hf,U,Pu)<sub>2</sub>(Ti,Hf)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Таких же или даже еще меньших величин можно ожидать для скорости выщелачивания Nd<sup>3+</sup>, аналога трехвалентных малых актинидов (Am и Cm). Значения для Np почти на 2 порядка выше, чем у Pu, что, вероятнее всего, вызвано его нахождением в пятивалентном состоянии с более высокой способностью к выщелачиванию.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Б.Е. Буракова за его замечания, позволившие улучшить статью.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме НИР государственного задания ИГЕМ РАН. Структурное изучение фаз проведено при поддержке гранта МинОбрНауки № 075-15-2020-782.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликт интересов у них отсутствует.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Юдинцев С.В. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 403–430.
- 2. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
- 3. Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. Paris: OECD NEA, 2012. 120 p.
- 4. *Ewing R.C.* Actinides and Radiation Effects: Impact on the Back-end of the Nuclear Fuel Cycle // Mineralog-ical Magazine. 2011. V. 75 (4). P. 2359–2377.
- Lumpkin G.R., Smith K.L., Giere R., Williams C.T. Geochemical Behaviour of Host Phases for Actinides and Fission Products in Crystalline Ceramic Nuclear Waste Forms / In: Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective. R. Giere, P. Stille (Eds). London, UK: Geol. Soc., 2004. V. 236. P. 89– 111.

- Lumpkin G.R. Ceramic Host Phases for Nuclear Waste Remediation / In: Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry. J.K. Gibson, W.A. de Jong (Eds.). John Wiley & Sons Ltd. 2018. Ch. 7. P. 333–377.
- Whittle K.R., Lumpkin G.R., Blackford M.G., Aughterson R.D., Smith K.L., Zaluzec N.J. Ion-beam Irradiation of Lanthanum Compounds in the Systems La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> // Journal of Solid-State Chemistry. 2010. V. 183. P. 2416–2420.
- Shoup S.S. Synthesis and Characterization of Novel Lanthanide- and Actinide-containing Titanates and Zircono-titanates; Relevance to Nuclear Waste Disposal / PhD dissertation. Knoxville, USA: The Unniversity of Tennessee, 1995. 131 p.
- Юдинцев С.В., Александрова Е.В., Лившиц Т.С., Мальковский В.И., Бычкова Я.В., Тагиров Б.Р. Коррозионная стойкость в воде кристаллических матриц для иммобилизации актинидов // ДАН. 2014. Т. 458. № 5. С. 598–601.
- Юдинцев С.В., Мальковский В.И., Никольский М.С., Никонов Б.С. Взаимодействие матриц актинидов с рассолом // ДАН. 2019. Т. 485. № 2. С. 87–91.
- Yang K., Lei P., Yao T., Gong B., Wang Y., Li M., Wang J., Lian J. A Systematic Study of Lanthanide Titanates (A<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) Chemical Durability: Corrosion Mechanisms and Control Parameters // Corrosion Science. 2021. V. 185. Paper ID 109394.
- Юдинцев С.В., Лизин А.А., Томилин С.В. Синтез и изучение неодим-титанатной керамики с кюрием // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 503. № 1. С. 71–76.
- 13. Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L.W., Kinoshita C., Matzke Hj., Motta A.T., Nas-

tasi M., Salje E.K.H., Vance E.R., Zinkle S.J. Radiation Effects in Crystalline Ceramics for the Immobilization of High-level Nuclear Waste and Plutonium // J. Mater. Res. 1998. V. 13 (6). P. 1434–1484.

- Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C., Icenhower J.P., Kozelisky A.E., Sell R.L., Elovich R.J., Buchmiller W.C. Radiation Damage Effects in Candidate Titanates for Pu Disposition: Pyrochlore // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. P. 109–135.
- Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C., Kozelisky A.E., Sell R.L., Elovich R.J., Buchmiller W.C. Radiation Damage Effects in Candidate Titanates for Pu Disposition: Zirconolite // J. Nucl. Mater. 2008. V. 372. P. 16– 31.
- Ewing R.C., Weber W.J. Actinide Waste Forms and Radiation Effects / In: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. (eds). Dordrecht: Springer. 2010. V. 6. Ch. 35. P. 3813–3887.
- 17. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. Crystalline Materials for Actinide Immobilization. London: Imperial College Press, 2011. 197 p.
- Ren F., An C., Yan Y., Smolenski V., Novoselova A., Xue Y., Ma F., Zhang M. Synthesis of ZIT Composite Material and Immobilization of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Ceramics Intern. 2022 (in press). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.088
- Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L., Anovitz L. Lanthanide-containing Zircon-titanate Solid Solutions // Journal of Solid-State Chemistry. 1996. V. 127. P. 231– 239.
- Gong W., Zhang R. Phase Relationship in the TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pseudo-binary System // J. Alloys and Compd. 2013. V. 548. P. 216–221.

# ON CORROSION RESISTANCE OF Nd-Ti MATRIX FOR ACTINIDES

Corresponding Member of the RAS S. V. Yudintsev<sup>a,#</sup>, S. S. Danilov<sup>b</sup>, A. A. Shiryaev<sup>c</sup>, and I. M. Melnikova<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>d</sup>Leading Research Institute of Chemical Technology, Rosatom State Corporation, Moscow, Russian Federation

*<sup>#</sup>E-mail: yudintsevsv@gmail.com* 

Leaching of Np and Pu by water from the samples composed of two titanate phases:  $Nd_2Ti_3O_9$  (75 wt%) and  $Nd_2Ti_2O_7$  (25 wt%) was investigated. The leaching rates decrease with time and on the 28th day of the experiment at 90°C they are equal to  $10^{-8}$  g/(cm<sup>2</sup> day) for Pu and  $7 \times 10^{-7}$  g/(cm<sup>2</sup> day) for Np. The higher value for neptunium is probably due to the element exists in the samples in states IV and V, while most probable plutonium valences are III and IV. It is shown that acidity of solution has a significant effect on the corrosion rate of the ceramics. Under near-neutral conditions typical for deep underground repositories actinide matrices based on the REE titanates can be considered as corrosion resistant. The reasons for formation of an unexpected perovskite-like phase with Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ideal composition are briefly discussed. Its appearance can be caused by high temperature and reducing conditions of the synthesis process.

Keywords: radioactive waste, actinides, immobilization, leaching