

УДК 546.786:[666.3-121+666.3-127.7]

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ СО СТРУКТУРОЙ КСЕНОТИМА

© 2021 г. Д. А. Михайлов^{1,*}, Е. А. Потанина¹, А. И. Орлова¹, А. В. Нохрин¹, М. С. Болдин¹, О. А. Белкин¹, Н. В. Сахаров¹, В. А. Скуратов^{2,3,4}, Н. С. Кирилкин², В. Н. Чувильдеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

²Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

⁴Государственный университет «Дубна», ул. Университетская, 19, Дубна, 141982 Россия

*e-mail: dmitry.mikhailov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Фосфат $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ со структурой ксенотима синтезировали в виде порошка и керамики. Керамику с относительной плотностью ~99% получили методом электроимпульсного плазменного спекания. Максимальная температура спекания составила $t_{max} = 1140^\circ C$, общее время процесса спекания – ~18 мин, стадия изотермической выдержки отсутствовала. Исследовали радиационную устойчивость керамики при облучении ионами $^{132}Xe^{26+}$ и восстановление образовавшейся метамиктной фазы до кристаллической путем высокотемпературной обработки. Полная аморфизация образцов при примененных флюенсах не достигнута. Расчетное значение критического флюенса составило $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, рассчитанное значение радиуса латентного трека ~2.8 нм. Гидролитические испытания показали, что исследуемый фосфат стабилен в воде в динамических условиях при повышенной температуре. Достигнутые скорости выщелачивания Y и Gd имели значения $R_i = 1.68 \times 10^{-6}$ и $1.5 \times 10^{-7} \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ сут})$ соответственно.

Ключевые слова: электроимпульсное плазменное спекание, микроструктура, флюенс, латентный трек, метамиктная фаза, скорость выщелачивания

DOI: 10.31857/S0002337X21070125

ВВЕДЕНИЕ

Минерал ксенотим имеет тетрагональную кристаллическую решетку (пр.гр. $I4_1/amd$) и описывается общей формулой RPO_4 , где $R = Ln$ с к. ч. = 8 [1]. В структуру ксенотима включаются лантаноиды от Tb до Lu, а также редкоземельные элементы Y и Sc [1]. К настоящему времени в литературе описаны соединения, содержащие Pu, Sm, Np [2–4]. Это позволяет рассматривать фосфатные соединения со структурой ксенотима в качестве матрицы для консолидации актиноидов [5, 6].

Природные соединения ксенотима могут содержать Th и U и при этом обладать высокой устойчивостью к радиационным повреждениям, так как доза облучения природного ксенотима может достигать значения $(1.4–14) \times 10^{16} \text{ α}/\text{мг}$ [7]. Известно, что синтетические кристаллы $LuPO_4$, содержащие 1.0 мас. % ^{244}Sm , за 18 лет выдержки накапливали

дозу $5 \times 10^{16} \text{ α}/\text{мг}$ и при этом оставались в высококристаллическом состоянии [7]. Влияние ионной имплантации (Au^+ , 2 МэВ, дозы: 1×10^{14} , 5×10^{14} , $1 \times 10^{15} \text{ ион}/\text{см}^2$) изучали на фосфатах $La_{1-x}Yb_xPO_4$ ($x = 0–1.0$) [8]. Образцы всех составов были подвержены структурным повреждениям, а образцы с $x = 0.7$ и 1.0 частично рекристаллизовались после облучения максимальной дозой. Образцы при всех x восстанавливались от повреждений после отжига при $300^\circ C$.

В работе [9] при исследовании облучения керамики $EgPO_4$ ионами Au и He установлено, что при одновременном облучении ионы He частично препятствовали аморфизации образца.

Керамические образцы с относительной плотностью 96–98% на основе соединений со структурой ксенотима получали прессованием порошков с последующим спеканием [9–11]. Температуры

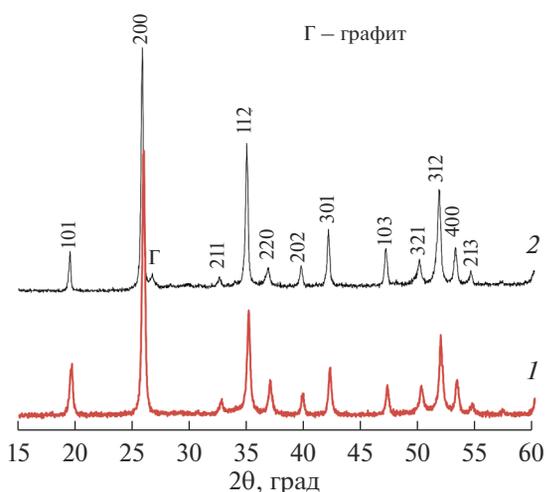


Рис. 1. Дифрактограммы порошка $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ после синтеза при температуре $900^\circ C$ (5 ч) (1) и керамики на его основе (2).

спекания были высокими: $\sim 1300\text{--}1600^\circ C$, время спекания составляло 1–5 ч.

С точки зрения радиационной безопасности, материал, содержащий компоненты радиоактивных отходов, должен быть скомпактирован до плотности, близкой к теоретической, при пониженной температуре и за минимальное время.

Одним из перспективных методов получения керамик для радиохимических приложений является высокоскоростное электроимпульсное (“искровое”) плазменное спекание (ЭИПС) [12, 13]. Опыт показывает, что технология ЭИПС позволяет получать минералоподобные керамики с высокой относительной плотностью за малые времена, часто – при пониженных температурах [14].

Целью настоящей работы являлось исследование керамики на основе соединения со структурой ксенотима $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, полученной методом ЭИПС, изучение ее радиационной и гидролитической устойчивости. Gd^{3+} выбрали в качестве имитатора Sm^{3+} ввиду схожести их электронных конфигураций и ионных радиусов, а следовательно, химических и физических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфаты $Y_{1-x}Gd_xPO_4$ (структурный тип ксенотима) получали золь–гель-методом. В качестве исходных реагентов использовали $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Gd_2O_3 (растворяли в избытке слабокислого раствора (pH 4–5) HNO_3) и дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ в качестве осадителя. Добавление 1 М раствора $NH_4H_2PO_4$ проводили по каплям при

постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали в течение 5 мин до полной гомогенизации и высушивали при $90^\circ C$ в течение суток. Сухой остаток диспергировали в агатовой ступке, затем поэтапно нагревали при $600, 700, 800$ и $900^\circ C$ в течение 5 ч на каждой стадии без промежуточного диспергирования.

Керамические образцы диаметром 10 и высотой 3–5 мм получали методом ЭИПС с помощью установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание проводили в вакууме в графитовых пресс-формах при давлении $p = 70$ МПа путем нагрева со скоростью $200^\circ C/\text{мин}$ до $560^\circ C$ и далее до $1140^\circ C$ со скоростью $50^\circ C/\text{мин}$. Выдержка при температуре спекания отсутствовала, общее время процесса спекания составило ~ 18 мин.

Фазовый состав порошков и керамик, а также долю метамиктной фазы определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 с применением программного обеспечения Match! и PhasAnX v.2.0. Для расчета параметров кристаллической решетки и рентгенографической плотности использовали программное обеспечение KRIST. Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350.

Плотность образцов (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Радиационные испытания проводили на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). В ходе экспериментов керамики облучали многозарядными ионами He^{26+} с энергией 167 МэВ до флюенсов в интервале $1 \times 10^{12}\text{--}3 \times 10^{13}$ см^{-2} .

Гидролитические исследования керамических образцов $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ проводили в динамическом режиме, используя аппарат Сокслета в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Испытания проводили в дистиллированной воде при $90^\circ C$ в течение 28 дней. Анализ воды на содержание ионов Y^{3+} и Gd^{3+} выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-7000F.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), синтезированный порошок представлял собой однофазный фосфат $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ (ICDD PDF #83-0658, пр. гр. $I4_1/amd$, $a = b = 6.8905 \pm 0.0003$ Å, $c = 6.0227 \pm 0.0004$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Рентгеногра-

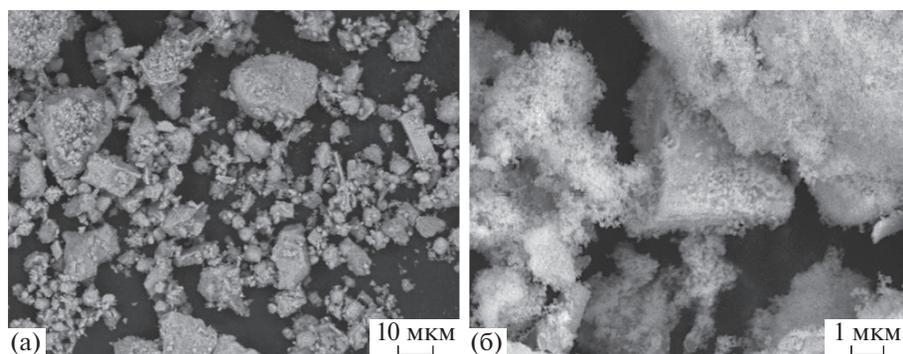


Рис. 2. Микрофотографии порошка $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$.

фическая плотность (ρ_{th}) исследуемой фазы составила 4.349 ± 0.001 г/см³.

Электронные микрофотографии синтезированного порошка $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ представлены на рис. 2. Видно, что частицы порошка крупные (от 10 до 150 мкм), имеют неправильную ограниченную форму (рис. 2а) и на их поверхности присутствуют наночастицы размером 100–300 нм.

Характерный вид зависимости усадки (L) порошков $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ от времени процесса спекания представлен на рис. 3. Наиболее интенсивная усадка порошков при ЭИПС происходила в интервале 860–1140°C. Относительная плотность спеченных керамических образцов составила 99.9%. Стоит отметить, что температура ЭИПС керамики из порошка со структурой ксенотима была ниже, чем в работах [9–11], а характерное время процесса – намного меньше, чем в [9–11]. Полученный результат свидетельствует о высокой технологичности метода ЭИПС для получения керамики на основе соединения $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ со структурой ксенотима.

Фазовый состав керамических образцов был аналогичен фазовому составу исходных порошков (рис. 1).

Микроструктура изломов керамических образцов приведена на рис. 4. Видно, что керамика имеет высокоплотную мелкозернистую структуру. Основная объемная доля зерен керамики имеет размер от 5 до 15 мкм (рис. 4а), при этом встречаются участки мелкозернистой структуры с размером зерна ~1–2 мкм, в которых попадаются единичные поры (рис. 4б). На некоторых участках присутствуют крупные зерна, свидетельствующие об аномальном росте зерен в процессе спекания керамики. Наличие аномально крупных зерен является, по нашему мнению, следствием

присутствия крупных частиц и агломератов в составе синтезированных порошков (см. рис. 2).

Керамические образцы облучали ионами He^{26+} с флюенсами $\Phi = 1 \times 10^{12}, 3 \times 10^{12}, 7 \times 10^{12}, 1 \times 10^{13}, 3 \times 10^{13}$ см⁻². На рис. 5 представлены результаты РФА облученных образцов. Уменьшение интенсивности дифракционных максимумов, связанное с частичной аморфизацией структуры, наблюдалось уже при флюенсе 1×10^{12} см⁻². При флюенсе 1×10^{13} см⁻² наблюдается возрастание интенсивности рефлексов по сравнению с флюенсом 7×10^{12} см⁻², что может быть связано с частичной рекристаллизацией образца, обусловленной релаксационным эффектом непосредственно после воздействия тяжелого иона на кристаллическую структуру фосфата [15], но данный эффект в подобном соединении необходимо исследовать подроб-

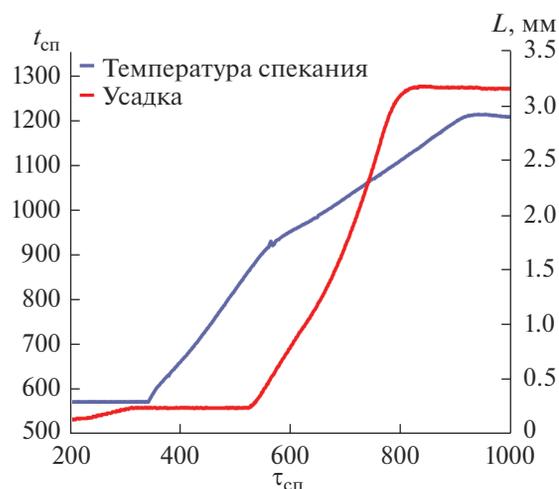


Рис. 3. Зависимости усадки (L) порошков и температуры спекания ($t_{сп}$) от времени спекания ($\tau_{сп}$).

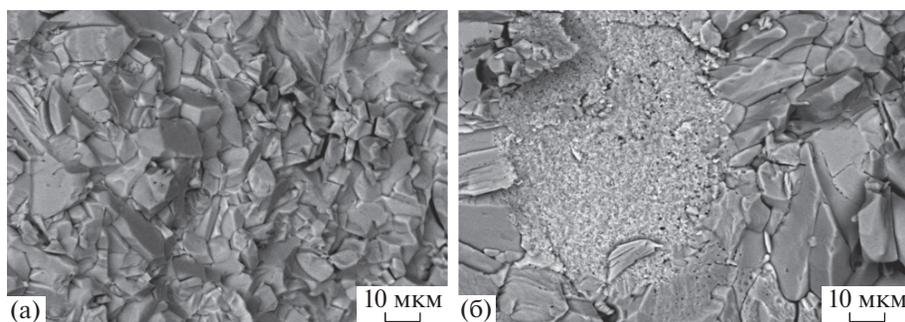


Рис. 4. Электронные микрофотографии изломов керамики $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, полученной методом ЭИПС.

нее. Полная аморфизация образца $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ при облучении не зафиксирована.

Критический флюенс для исследуемого соединения рассчитывали теоретически, путем анализа зависимости относительной интенсивности (по отношению к интенсивности необлученного образца I_0) главного дифракционного максимума соединения 200 от величины флюенса облучения. Результаты расчетов представлены на рис. 6а. Расчетная величина критического флюенса, определенная путем линейной интерполяции зависимости $I/I_0 - \Phi$ в логарифмических координатах (рис. 6б), составила $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Пользуясь рентгенографическими данными облученных образцов, также можно рассчитать оценочный радиус отдельного латентного трека в рамках модели одиночного столкновения применительно к облучению заряженными тяжелыми ионами [16–18]. Идея такой оценки состоит в

том, что каждый падающий на поверхность образца тяжелый ион создает отдельный трек, а наблюдаемые на рентгенограммах повреждения (аморфная часть) являются результатом перекрытия множества таких треков [17].

Величина поврежденной (аморфной) части может быть вычислена по данным РФА с помощью следующего уравнения [17, 18]:

$$F_D = 1 - \sum_{i=1}^n (A_i^{\text{обл}} / A_i^{\text{необл}}) / n,$$

где $A_i^{\text{обл}}$ и $A_i^{\text{необл}}$ – площадь i -рефлекса отражения облученного и необлученного образцов, n – число проанализированных рефлексов.

Зависимость F_D от флюенса выражается уравнением

$$F_D = F_{\text{sat}}(1 - e^{-S\Phi}),$$

где F_{sat} – доля аморфизированной фазы; S – область, окружающая траекторию иона, в которой произошла аморфизация; Φ – флюенс иона. Радиус трека может быть вычислен как $R = (S/\pi)^{1/2}$.

Расчет F_D проводили по рефлексам: 200, 112, 301 и 312. Графическая зависимость F_D от флюенса приведена на рис. 7.

Расчетное значение радиуса латентного трека составило ~ 2.8 нм.

Восстановление метамиктной фазы образца, облученного максимальным флюенсом $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, проводили при последовательном нагревании от 200 до 700°C в течение 3 ч при каждой из температур и РФА после каждой стадии (рис. 8). Из полученных данных следует, что восстановление кристаллической фазы происходило уже после нагревания при 500°C (общее время нагрева 15 ч). Дальнейший нагрев при 600°C приводил к увеличению интенсивности рефлексов, а после отжига при 700°C (время отжига 18 ч) интенсивность ди-

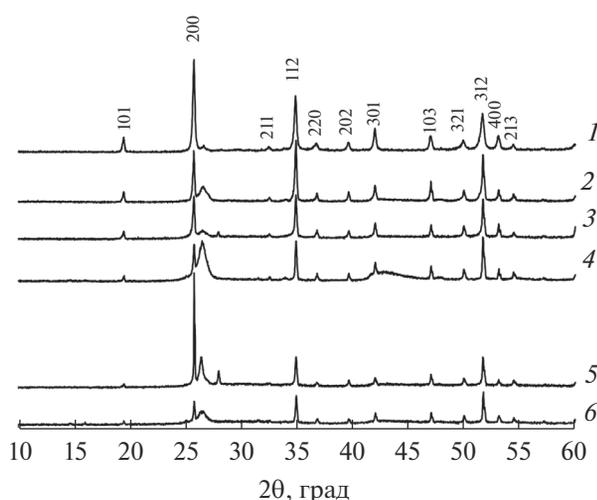


Рис. 5. Дифрактограмма керамики $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ после облучения ионами Xe^{26+} с флюенсами: 0 (1), 1×10^{12} (2), 3×10^{12} (3), 7×10^{12} (4), 1×10^{13} (5), $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (6).

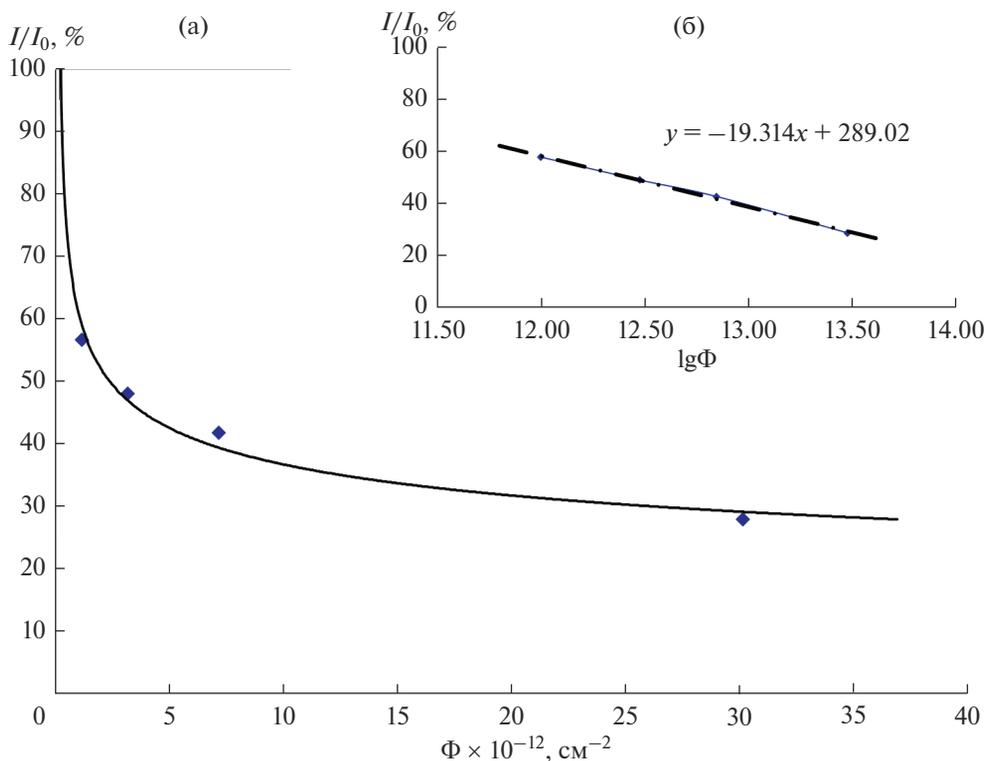


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности рефлекса 200 от флюенса в обычных (а) и логарифмических (б) координатах.

фракционных максимумов восстановленного образца достигла $\sim 80\%$ от I_0 .

Таким образом, полученные керамики радиационно-устойчивы в изучаемых условиях и способны выдерживать облучение потоками ионов с высокими флюенсами, не претерпевая полной аморфизации, и восстанавливаться до высококристаллического состояния при нагревании.

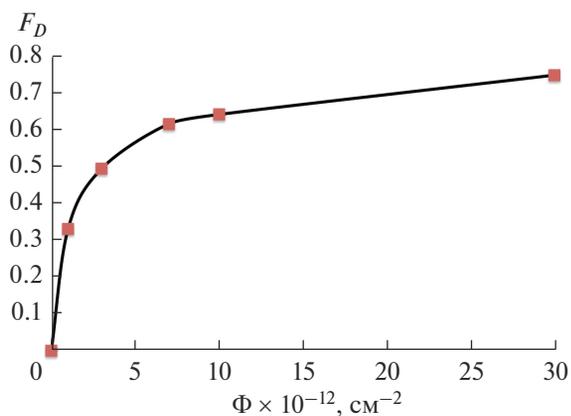


Рис. 7. Зависимость величины аморфизированной фракции от флюенса.

В ходе гидrolитических испытаний необлученного керамического образца $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ определяли выщелачиваемость ионов Y^{3+} и Gd^{3+} из матрицы. По полученным результатам постро-

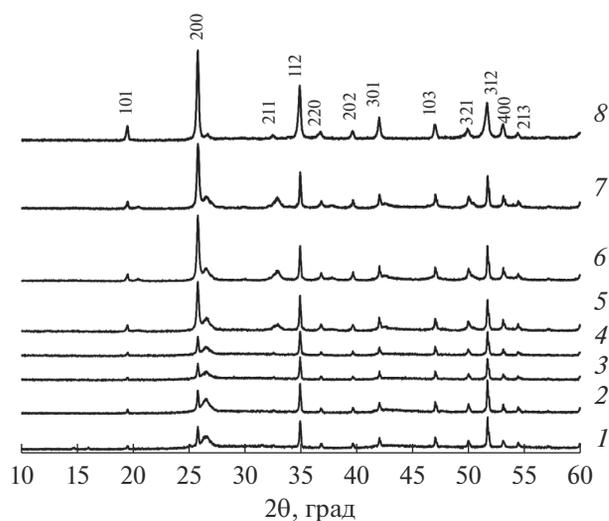


Рис. 8. Дифрактограммы керамики непосредственно после облучения (1) и после отжига при 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6) и 700°C (7); дифрактограмма 8 – необлученный образец.

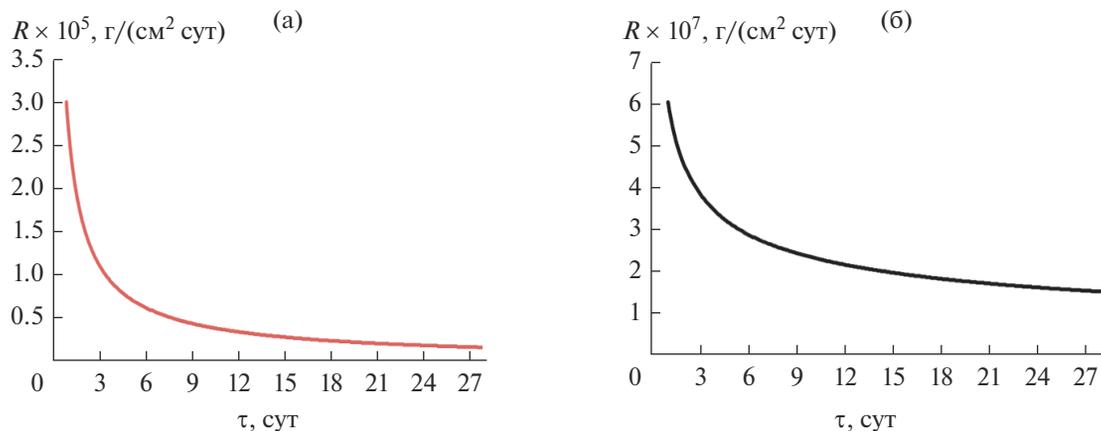


Рис. 9. Зависимости скорости выщелачивания ионов Y (а) и Gd (б) от времени (τ).

или графики скоростей выщелачивания R_i ионов Y и Gd (рис. 9). Обобщение представленных результатов показывает, что с увеличением времени испытания скорость выщелачивания снижается. Минимальные значения скоростей выщелачивания на 28 сут составили 1.68×10^{-6} и 1.51×10^{-7} г/(см² сут) для Y и Gd соответственно, что свидетельствует о высокой гидролитической стойкости исследуемого соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфат $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, где Gd выступал в роли имитатора Cm, в виде порошка был получен золь-гель-методом. Керамические образцы с высокой относительной плотностью (более 99%) получили методом ЭИПС за время ~18 мин.

Образцы керамик демонстрируют высокую стойкость при облучении ионами Xe ($E = 167$ МэВ). При максимальном флюенсе 3×10^{13} см⁻² вещество частично сохранило кристалличность. Расчетное значение флюенса, приводящего к полной аморфизации, составило $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{14}$ см⁻², расчетный радиус латентных треков – 2.8 нм. Восстановление метамиктной фазы происходило после нагревания при 500°C; после нагрева до 700°C степень восстановления достигала ~80%.

Керамика на основе фосфата $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ имела высокую гидролитическую устойчивость в динамической режиме (28 сут, 90°C, испытания в дистиллированной воде). Достигнутые минимальные скорости выщелачивания составили 1.68×10^{-6} и 1.51×10^{-7} г/(см² сут) для ионов Y и Gd соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 21–26. <https://doi.org/10.2138/am-1995-1-203>
2. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilization // *Materials for Engineering.* V. 1. L.: Imperial College, 2010. 216 p. <https://doi.org/10.1142/p652>
3. *Liu G.K., Lia S.T., Beitz J.V., Abraham M.* Effects of Self-radiation Damage on Electronic Properties of $^{244}Cm^{3+}$ in an Orthophosphate Crystal of YPO_4 // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 271–273. P. 872–875. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00237-0)
4. *Vance E.R., Zhang Y., McLeod T., Davis J.* Actinide Valences in Xenotime and Monazite // *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 409. P. 221–224. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.241>
5. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* // Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. 494 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52111-8.X5000-5>
6. *Emden B., Thornber M.R., Graham J., Lincoln F.J.* The Incorporation of Actinides in Monazite and Xenotime from Placer Deposits in Western Australia // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. № 1. P. 95–104.
7. *Lumpkin G.R., Geisler-Wierwille T.* Minerals and Natural Analogues // *Comprehensive Nuclear Materials* / Ed Konings R.J.M. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 5. P. 563–600.
8. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* Probing the Effect of Radiation Damage on the Structure of Rare-Earth Phosphates // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 653. P. 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.276>
9. *Rafiuddin M.R., Seydoux-Guillaume A.-M., Deschanel X. et al.* An in-situ Electron Microscopy Study of Dual

- Ion-beam Irradiated Xenotime-Type ErPO_4 // *J. Nucl. Mater.* 2020. V. 539. P. 152265.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152265>
10. *Hikichi Y., Ota T., Daimon K., Hattori T.* Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Sintered Xenotime-Type RPO_4 (R = Y, Er, Yb, or Lu) // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 8. P. 2216–2218.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02613.x>
11. *Cho I.-S., Choi G.K., An J.-S. et al.* Sintering, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Rare Earth Orthophosphates, RePO_4 (Re = La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Y, Yb) // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. P. 173–178.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.016>
12. *Havette J., Iltis X., Palanchar H. et al.* Spark Plasma Sintering as an Innovative Process for Nuclear Fuel Plate Manufacturing // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 543. 152541
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152541>
13. *Luo F., Tang H., Shu X. et al.* Immobilization of Simulated An^{3+} into Synthetic $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic by SPS without Occupation or Valence Design // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 5. P. 6329–6335.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.211>
14. *Orlova A., Volgutov V., Mikhailov D. et al.* Phosphate $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and its Radiation Testing // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 446. № 1–3. P. 232–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.025>
15. *Rymzhanov R.A., Medvedev N., O'Connell J.H. et al.* Recrystallization as the Governing Mechanism of Ion Track Formation // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article № 3837.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40239-9>
16. *Gibbons J.F.* Ion Implantation in Semiconductors—Part II: Damage Production and Annealing // *Proc. IEEE.* 1972. V. 60. № 9. P. 1062–1096.
<https://doi.org/10.1109/PROC.1972.8854>
17. *Moll S., Sattonnay G., Thomé L. et al.* Swift Heavy Ion Irradiation of Pyrochlore Oxides: Electronic Energy Loss Threshold for Latent Track Formation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2010. V. 268. № 19. P. 2933–2936.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.012>
18. *Janse van Vuuren A., Ibrayeva A., Rymzhanov R.A. et al.* Latent Tracks of Swift Bi Ions in Si_3N_4 // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 2. Article № 025512.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab72d3>