УДК 546.06620.193

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Y_{2.5}Nd_{0.5}Al₅O₁₂ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Л. С. Алексеева^{1,} *, А. В. Нохрин¹, М. С. Болдин¹, Е. А. Ланцев¹, А. И. Орлова¹, В. Н. Чувильдеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия *e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru Поступила в редакцию 15.02.2021 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 24.03.2021 г.

Изучена гидролитическая устойчивость керамики на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната, полученной методом электроимпульсного плазменного спекания. Испытания проводили в гидротермальных условиях в автоклаве, а также для сравнения в статическом режиме при комнатной температуре. Установлен механизм выщелачивания иттрия и неодима из исследуемых керамик.

Ключевые слова: минералоподобные матрицы, гранат, керамика, гидролитические испытания, механизм выщелачивания

DOI: 10.31857/S0002337X21080170

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач современной радиохимии является обращение с высокоактивными отходами, в том числе с минор-актинидами (**MA**), накопившимися за многие годы функционирования ядерной энергетики. В настоящее время ведущие лаборатории мира для этой цели изучают керамические материалы на основе природных минералов [1]: монацита [2, 3], граната [3–10], коснарита [11–14], пирохлора [10, 15–18], шеелита [19] и др. Структура граната является одной из наиболее перспективных матриц для иммобилизации MA.

Гранаты представляют собой группу минералов с общей формулой $B_3^{2+}R_2^{3+}(XO_4)_3$. Она устойчива в весьма широком диапазоне катионных замещений во всех кристаллографических позициях. Позиция B^{2+} может быть занята катионами Mg, Fe, Mn, Ca, актиноидов (в том числе Pu(IV), 4–16 мас. % [5, 6]) и РЗЭ, позиция R^{3+} – катионами Al, Fe, Cr, Ga, позиция X – катионами Al, Fe, Ga, Si [3, 6]. Кроме того, соединения со структурой граната имеют высокую гидролитическую и радиационную стабильность [3, 4, 7–9].

Цель настоящей работы — исследование гидролитической устойчивости керамики на основе Y_{2.5}Nd_{0.5}Al₅O₁₂ со структурой граната в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок граната состава $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ был получен методом соосаждения. Водный раствор, содержащий $Y(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$, смешали с 5%-ным раствором аммиака. Полученную смесь нагревали для дегидратации при 90°С. Сухой остаток выдерживали при 300, 500, 800 и 1000°С в течение 6 ч на каждой стадии и диспергировали в агатовой ступке после каждого этапа термостатирования.

Керамику получали методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на установке Dr.Sinter Model-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму о внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА). Температура спекания составляла 1400°С и измерялась с помощью пирометра Chino IR-AH, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Скорость нагрева составляла 50°С/мин, а величина приложенного одноосного давления — 70 МПа. Точность определения температуры составляла $\pm 10°$ С, точность поддержания давления — 1 МПа.

Плотность полученных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA. Относи-



Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ до и после выщелачивания.

тельная плотность составила 99.5–99.7% от теоретической.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.54078$ Å, угловой диапазон 20°-60° 2 θ , шаг 0.02°, выдержка 0.6 с в точке).

Гидролитическую устойчивость изучали в гидротермальных условиях в автоклаве при температурах 100, 200 и 300°С в дистиллированной воде. Для сравнения проводили выщелачивание в статическом режиме при комнатной температуре. Содержание элементов, перешедших в раствор в процессе выщелачивания, определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Thermo Scientific, Germany) по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-А производства High-Purify Standards (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Керамические образцы были идентифицированы как однофазные материалы со структурой граната (пр. гр. *Ia3d*; ICDD, card no. 08-0178). Фазовый состав в процессе выщелачивания не изменялся (рис. 1).

Для расчета скорости выщелачивания катионов сначала рассчитали убыль массы компонента *i* по формуле

$$NL_i = a_{ki} / (M_{0i}S), \qquad (1)$$

где NL_i — нормализованная потеря массы элемента *i*, г/см²; a_{ki} — масса компонента *i*, перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г; M_{0i} — массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г; S — площадь открытой "геометрической" поверхности образца, см².

Скорость выщелачивания компонента рассчитывали по формуле

$$R_i = NL_i / \tau, \qquad (2)$$

где т – промежуток времени, сут.

Минимальные достигнутые скорости вышелачивания иттрия и неодима приведены в табл. 1. Графики изменения нормализованной потери массы NL_i и скорости выщелачивания R_i от времени τ приведены на рис. 2 и 3. Как видно из полученных данных, скорость вышелачивания катионов в гидротермальных условиях значительно выше по сравнению со статическим режимом при комнатной температуре. Кроме того, она растет при повышении температуры до 200°С. Однако при дальнейшем увеличении температуры испытания до 300°C скорости выщелачивания катионов практически не меняются. Достигнутые скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

Следует отметить, что реальная площадь поверхности исследуемых керамических образцов больше, чем рассчитанная из геометрических размеров, ввиду их пористости и шероховатости поверхности. Поэтому полученные значения скорости выщелачивания катионов несколько превышают реальные и являются предельными.

• •			
Условия эксперимента	t, °C	Скорость выщелачивания R_i (на 42 сут), г/(см ² сут)	
		Y	Nd
Статический режим	25	7.11×10^{-10}	4.14×10^{-10}
Гидротермальные	100	1.08×10^{-8}	1.38×10^{-8}
	200	1.75×10^{-7}	4.99×10^{-7}
	300	2.46×10^{-7}	4.97×10^{-7}

Таблица 1. Минимальные достигнутые скорости выщелачивания катионов



920

Рис. 2. Зависимости нормализованной потери массы NL_i для Y (а) и Nd (б) от времени τ .

Механизм выщелачивания Y и Nd из исследуемой керамики оценивали в соответствии с моделью де Гроота—ван дер Слоота [20], которую можно представить в виде уравнения линейной зависимости

$$\lg B_i = A \lg \tau + \text{const},\tag{3}$$

где B_i — общий выход *i*-го элемента из образца за время контакта с водой, мг/м²; τ — время контакта, сут.

Величины В_і были рассчитаны по уравнению

$$B_{i_n} = C_{i_n} (L/S) \sqrt{\tau_n} / (\sqrt{\tau_n} - \sqrt{\tau_{n-1}}), \qquad (4)$$

где C_{i_n} — концентрация *i*-го элемента в растворе к концу *n*-го периода, мг/л; L/S — отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м²; τ_n and τ_{n-1} — общее время контакта к концу *n*-го периода и до его начала соответственно, сут.

Для выяснения механизма выщелачивания Y и Nd из керамики построили зависимость согласно модели де Гроота и ван дер Слоота (рис. 4). Ранее в работах [21, 22] было показано, что значениям коэффициента A в уравнении (3) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: <0.35 – вымывание с поверхности образца; 0.35–0.65 – диффузия из внутренних слоев; >0.65 – растворение поверхностного слоя образ-



Рис. 3. Зависимости скорости выщелачивания R_i для Y (а) и Nd (б) от времени τ .



Рис. 4. Логарифмические зависимости выхода Y (а) и Nd (б) от времени контакта с водой.

ца. Из данных рис. 4 видно, что выщелачивание Y и Nd в статическом режиме и в гидротермальных условиях при 100°С происходит за счет диффузии из внутренних слоев керамики, так как коэффициент A = 0.4 - 0.54. При повышении температуры до 200 и 300°С в гидротермальных условиях выщелачивание происходит за счет вымывания с поверхности керамики, а коэффициент A приблизительно равен 0.01.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При повышении температуры эксперимента скорости выщелачивания иттрия и неодима из керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ растут примерно на 2–2.5 порядка при 100°С и еще на 1 порядок при 200 и 300°С. Тем не менее достигнутые на 42 сут скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

Установлено, что доминирующим механизмом выщелачивания катионов в статическом режиме при комнатной температуре и в гидротермальных условиях при 100°С является диффузия катионов из внутренних слоев керамики, в то время как при 200 и 300°С — вымывание катионов с ее поверхности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-21-00145 Росатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2638. https://doi.org/10.3390/ma12162638
- 2. *Ewing R.C., Webert W.J., Clinard F.W.* Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High-Level Radioactive Waste // Prog. Nucl. Energy. 1995. V. 29. № 2. P. 63– 127.

https://doi.org/10.1016/0149-1970(94)00016-Y

- Potanina E., Golovkina L., Orlova A. et al. Lanthanide (Nd, Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by "wet" Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93–98. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.014
- Tomilin S.V., Lizin A.A., Lukinykh A.N. et al. Radiation Resistance and Chemical Stability of Yttrium Aluminum Garnet // Radiochemistry. 2011. V. 53. № 2. P. 186–190.

https://doi.org/10.1134/S1066362211020123

- Burakov B.E., Anderson E.B. Plutonium Future The Science // AIP Conf. Proc. Melville, 2000. P. 159–160. https://doi.org/10.1063/1.1292241
- 6. *Laverov N.P., Velichkin V.I., Omelyanenko B.I. et al.* The Change of Environment and Climate: Natural and

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 8

Related Technological Disaster. M.: IGEM RAN, 2008.

- Livshits T.S., Lizin A.A., Zhang J.M. et al. Amorphization of Rare Earth Aluminate Garnets under Ion Irradiation and Decay of ²⁴⁴Cm Admixture // Geol. Ore Deposites. 2010. V. 52. № 4. P. 267–278. https://doi.org/10.1134/S1075701510040021
- Livshits T.S. Stability of Artificial Ferrite Garnets with Actinides and Lanthanoids in Water Solutions // Geol. Ore Deposites. 2008. V. 50. № 6. P. 470–481. https://doi.org/10.1134/S1075701508060056
- Lukinykh A.N., Tomilin S.V., Lizin A.A. et al. Radiation and Chemical Resistance of Synthetic Ceramics Based on Ferritic Garnet // Radiochemistry. 2008. V. 50. № 4. P. 432–437. https://doi.org/10.1134/S1066362208040176
- Laverov N.P., Yudintsev S.V., Livshits T.S. et al. Synthetic Minerals with the Pyrochlore and Garnet Structures for Immobilization of Actinide-Containing Wastes // Geochem. Int. 2010. V. 48. P. 1–14. https://doi.org/10.1134/S0016702910010015
- Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. Sodium Zirconium-phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization – A Review // Waste Manag. 1994. V. 14. P. 489–505. https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90133-3
- Bykov D.M., Orlova A.I., Tomilin S.V. et al. Americium and Plutonium in Trigonal Phosphates (NZP type) Am_{1/3}[Zr₂(PO₄)₃] and Pu_{1/4}[Zr₂(PO₄)₃] // Radiochemistry. 2006. V. 48. P. 234–239. https://doi.org/10.1134/S1066362206030052
- Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E. et al. Fabrication of NaZr₂(PO₄)₃-Type Ceramic Materials by Spark Plasma Sintering // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 313–317.

https://doi.org/10.1134/S002016851202015X

 Gregg Daniel J., Karatchevtseva I., Triani G. et al. The Thermophysical Properties of Calcium and Barium Zirconium Phosphate // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. P. 203–210.

https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.075

- Raison P.E., Haire R.G., Sato T., Ogawa T. Fundamental and Technological Aspects of Actinide Oxide Pyrochlores: Relevance for Immobilization Matrices // Proc. of symp. "Sci. Basis for Nucl. Waste Management XXII". Warrendale: MRS, 1999. V. 556. P. 3–10. https://doi.org/10.1557/PROC-556-3
- Ewing R.C. The design and evaluation of nuclear waste forms: clues from mineralogy // Can. Mineral. 2001. V. 39. № 3. P. 697–715. https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.3.697
- 17. *Strachan D.M., Scheele R.D., Icenhower J.P. et al.* Radiation Damage Effects in Candidate Ceramics for Plutonium Immobilization: Final Report. Richland, Washington: Pacific NorthWest National Laboratory, 2004. PNNL14588. 110 p.
- Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C. et al. Radiation Damage Effects in Candidate Titanates for Pu Disposition: Pyrochlore // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. № 2–3. P. 109–135.
 https://doi.org/10.1016/j.inucmet.2005.04.064

https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.064

2021

922

- Potanina E.A., Orlova A.I., Mikhailov D.A. et al. Spark Plasma Sintering of Fine-Grained SrWO₄ and NaNd(WO₄)₂ Tungstates Ceramics with the Scheelite Structure for Nuclear Waste Immobilization // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 182–190. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.348
- De Groot G.J., Van der Sloot H.A. Determination of Leaching Characteristics of Waste Minerals Leading to Environmental Product Certification // Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes / Eds. Gilliam T.M., Wiles C.C. V. 2. Philadelphia: ASTM, 1992. P. 149–170.
- Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J. Semi-Dynamic Leaching Tests of Nickel Containing Wastes Stabilized/Solidified with Magnesium Potassium Phosphate Cements // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186. P. 1954– 1960.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.093

 Xue Q., Wang P., Li J.-S. et al. Investigation of the Leaching Behavior of Lead in Stabilized/Solidified Waste Using a Two-Year Semi-Dynamic Leaching Test // Chemosphere. 2017. V. 166. P. 1–7. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.059