

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ШИЧАЛИН ОЛЕГ ОЛЕГОВИЧ

**ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ  
ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ  
В ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Папынов Е.К.

Владивосток – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	6
<b>ГЛАВА 1 ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОНУКЛИДА ЦЕЗИЯ-137 В ТВЕРДЫЕ МАТРИЦЫ</b>	
1.1 Свойства радионуклида $^{137}\text{Cs}$ и его применение .....	14
1.2 Твердотельные матрицы для иммобилизации $^{137}\text{Cs}$ .....	21
1.3 Традиционные технологии синтеза матриц для иммобилизации радионуклидов, включая $^{137}\text{Cs}$ , с учетом промышленного опыта ФГУП «ПО «Маяк» .....	35
1.4 Технология искрового плазменного спекания для получения керамических матриц с $^{137}\text{Cs}$ .....	43
Выводы к главе 1 .....	52
<b>ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1 Материалы .....	55
2.2 Методика адсорбционного насыщения порошков цеолитов ионами цезия .....	56
2.3 Методика получения керамических матриц, содержащих цезий, по технологии ИПС .....	56
2.3.1 Режимы ИПС консолидации природных цеолитов .....	58
2.3.2 Режимы ИПС консолидации искусственных цеолитов .....	59
2.3.3 Режимы ИПС консолидации направленно синтезированного цеолита .....	59
2.4 Определение гидrolитической устойчивости матриц, содержащих цезий .....	60
2.5 Методы исследования .....	61

## **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИПС ЦЕОЛИТОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ**

3.1	Особенность дисперсных цеолитов как сырья для иммобилизации цезия в твердотельные матрицы.....	63
3.2	ИПС консолидация и свойства керамических матриц на основе цеолитов.....	67
3.2.1	Матрицы на основе природных цеолитов .....	68
3.2.2	Матрицы на основе искусственных (коммерческих) цеолитов NaA, NaX, NaY .....	83
3.2.3	Матрицы на основе направленно синтезированного цеолита по типу NaA.....	95
	Выводы к главе 3 .....	105

## **ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТРИЦ В ВИДЕ АКТИВНЫХ ЗОН ИСТОЧНИКОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

4.1	Отработка способа и технологических режимов ИПС для получения матриц, содержащих цезий, в виде активных зон в конструкции герметичного контейнера.....	107
4.2	Изучение физико-химических, механических и иммобилизационных характеристик ИПС образцов активных зон ИИИ.....	110
4.3	Сравнение эксплуатационных характеристик ИПС образцов активных зон ИИИ с требованиями ГОСТ и мировыми аналогами.....	116
	Выводы к главе 4.....	119
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	121
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ААС - атомная абсорбционная спектрометрия

БЭТ - метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ВАО - высокоактивные отходы

ГП - горячее прессование

ГИП - горячее изостатическое прессование

ИИИ - источник ионизирующего излучения

ИПС - искровое плазменное спекание

ИПХТ - индукционное плавление в горячем/холодном тигле

ОЯТ - отработавшее ядерное топливо

РАО - радиоактивные отходы

РЗЭ – редкоземельные элементы

РИТЕГ - радиоизотопный термоэлектрогенератор

РН - радионуклид(ы)

РФА - рентгенофазовый анализ

РФС - рентгенофлуоресцентная спектрометрия

РЭМ - растровая электронная микроскопия

СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СВЧ-нагрев - нагрев за счет сверхвысокочастотного излучения

ТВЭЛ - тепловыделяющий элемент

ТРО - твердые радиоактивные отходы

ХПС - холодное прессование

ЦАФС - цезий-алюмофосфатное стекло

ЭДС - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЯМР - спектроскопия ядерного магнитного резонанса

SPS – Spark Plasma Sintering

$R_{Cs}$  – скорость выщелачивания цезия

$\omega_{Cs}$  – массовое содержание цезия

$\sigma_{сж.}$  – предел прочности при сжатии

$\rho_{эксп.}$  – экспериментальная плотность

$\rho_{отн.}$  – относительная плотность

$S_{уд.}$  - удельная площадь поверхности (удельная поверхность)

$T_{ИПС}$  – температура искрового плазменного спекания

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень разработанности выбранной темы**

Использование радиационных технологий, реализуемых на основе радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ , обеспечивается за счет системы многобарьерной радиационной защиты, где важным элементом выступают твердотельные матрицы. Это структурно целостные материалы, которые вмещают РН и ограничивают их вынос в окружающую среду. Требования к качеству матриц чрезвычайно высоки и основаны на их термической, механической, химической, радиационной устойчивости, теплопроводности и емкости вмещения радионуклидов (РН). Получение таких матриц является сложной химической задачей, в рамках которой учитывают как индивидуальные свойства иммобилизуемого РН, так и природу матричного материала. В частности, принимают во внимание радиационно-физические свойства  $^{137}\text{Cs}$ , которому соответствуют высокие энергии радиоактивного распада, способные необратимо изменять физико-химические свойства материалов. Кроме этого важным к учету является химическая активность соединений  $^{137}\text{Cs}$  и его способность к миграции в газовых и жидких средах.

В этой связи, с точки зрения долговременной экологической безопасности, промышленно производимые стеклообразные матрицы не являются лучшими формами для иммобилизации радиоактивного цезия. Это обусловлено возможной метастабильностью и кристаллизацией стекол с потерей устойчивости при длительном радиационном облучении. При этом технологии изготовления стекол тоже имеют ряд серьезных недостатков, обусловленных высокими температурными режимами, длительностью и многостадийностью процессов, сложностью точного дозирования радиоактивного расплава по объему и удельной активности.

Прямую альтернативу стеклам представляют кристаллические (керамические) матрицы моно- или полифазного состава, в объеме которых

РН присутствуют в виде изоморфной смеси или включений собственных соединений. Перспектива создания такого типа матриц определяется их термодинамической стабильностью и физико-химическим подобием природным минералам, обладающих высокой гидролитической устойчивостью, с возможностью включения  $^{137}\text{Cs}$  в пределах 25-50 масс.% для монофазных керамик и около 70 масс.% для композитов.

Решение указанных проблем может быть найдено за счет применения современных технологий синтеза, позволяющих получать изделия высокого качества при эффективных технологических режимах. Одной из таких технологий является искровое плазменное спекание (ИПС), известная в иностранной литературе как Spark Plasma Sintering (SPS) [1]. Согласно литературным данным ИПС обеспечивает высокоскоростную, при относительно низких температурах, консолидацию порошкового сырья, содержащего цезий, с получением плотной керамики структуры лангбейнита, тридимита, флюорита, монацита, шеелита, поллуцита, натрий циркониевого фосфата (NZP), а также «Синрок» керамику, которые соответствуют требованиям стандартов (ГОСТ Р 50926-96 «Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования.») [2–6]. Однако научные сведения о применении ИПС для получения керамики на основе доступного и используемого в промышленности сырья в виде природных и синтетических цеолитов полностью отсутствуют.

Исходя из этого очевидно, что новые знания о физико-химических закономерностях консолидации порошков указанных цеолитов по технологии ИПС, которые будут включать сведения о механизмах уплотнения и спекания частиц, особенностях формирования фазового состава и структуры, а также изменениях физико-механических характеристик получаемых керамик представляют фундаментальную научную основу в области химии новых функциональных материалов. Полученные сведения могут иметь значение для создания технологии производства высококачественных матриц с  $^{137}\text{Cs}$  в виде активных зон ИИИ

или единиц хранения ТРО для повышения экологической безопасности радиационных технологий и способов обращения с РАО.

### **Цель работы**

Исследование закономерностей процессов консолидации дисперсных цеолитов по технологии ИПС для создания твердотельных матриц, обеспечивающих надежную иммобилизацию радионуклидов цезия.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать процесс консолидации и установить влияние режимов ИПС (температуры и давления) на уплотнение (усадку) порошков природных и синтетических (искусственных и направленно синтезированных) цеолитов, содержащих цезий, в плотные матрицы.

2. Изучить изменения фазового состава и структуры порошков цеолитов, содержащих цезий, при их консолидации в плотные матрицы в условиях ИПС.

3. Определить физико-химические и механические характеристики, а также гидrolитическую устойчивость матриц с цезием, и установить их зависимость от фазового состава и режимов ИПС.

4. Изучить физико-химические основы современного ИПС способа изготовления твердотельных матриц, содержащих цезий, в виде активных зон в конструкции ИИИ-закрытого типа.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые исследована динамика консолидации и установлено влияние температуры и давления прессования ИПС на уплотнение (усадку) порошков цеолитов смешанных природных фаз (клиноптилолит, морденит, гейландит), искусственных (коммерческие марки NaA, NaY, NaX) и направленно синтезированного по типу NaA, содержащих 13.5-24.3 масс.% цезия, в плотные матрицы.

2. Изучены и детально охарактеризованы фазовые и структурные

изменения порошков различных цеолитов, содержащих цезий, возникающие в условиях ИПС и приводящие к формированию матриц, стеклокристаллического и кристаллического состава, пористой и монолитной структуры.

3. Определены ранее неизвестные данные о физико-химических, механических характеристиках и гидrolитической устойчивости матриц, содержащих до 24.3 масс.% цезия, и установлена их взаимосвязь с фазовым составом и режимами ИПС при которых достигаются высокие эксплуатационные свойства изделий в соответствии с ГОСТ Р 50926-96.

4. Впервые изучены и описаны физико-химические основы современного ИПС способа консолидации природного цеолита, содержащего цезий, в объеме контейнера из радиационно устойчивой стали, что обеспечивает изготовление твердотельных матриц в виде активных зон в конструкции ИИИ-закрытого типа на основе доступного сырья при относительно невысокой температуре и коротком времени цикла спекания.

**Практическая значимость работы** определяется установленными в работе физико-химическими основами эффективной консолидации дешевого и доступного алюмосиликатного сырья в твердотельные матрицы по технологии ИПС, которые обеспечивают надежную иммобилизацию радионуклидов цезия и чрезвычайно востребованы атомной промышленностью при производстве высококачественных матриц-иммобилизаторов, применяемых для радиационных технологий и технологий безопасного обращения с РАО. В частности, разработан современный ИПС способ изготовления твердотельных матриц в виде активных зон с цезием в конструкции ИИИ-закрытого типа, обладающих высокой эксплуатационной безопасностью по сравнению с имеющимися аналогами на основе остеклованных матриц и порошка  $^{137}\text{CsCl}$ , реализуемый при относительно невысокой температуре и коротком времени цикла спекания в одну стадию. Изобретение защищено патентом РФ.

## **Методология и методы диссертационного исследования**

Диссертационное исследование включало использование широкого комплекса традиционных и современных методов исследования материалов: рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция азота, растровая электронная микроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, гидростатическое взвешивание, измерение динамической прочности. Синтез керамических образцов и изделий на их основе произведено методом искрового плазменного спекания.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Результаты исследования динамики консолидации, включающие дилатометрические данные о влиянии температуры и давления прессования ИПС на уплотнение (усадку) порошков природных и синтетических (искусственных и направленно синтезированных) цеолитов, содержащих цезий, при формировании плотных матриц.

2. Установленная взаимосвязь фазового состава и структуры матриц, содержащих цезий, от типа консолидируемого цеолита и режимов ИПС.

3. Экспериментальные данные о физико-химических и механических характеристиках, а также гидролитической устойчивости матриц с иммобилизованным цезием, их зависимость от фазового состава и режимов ИПС.

4. Физико-химические основы современного ИПС способа изготовления твердотельных матриц, содержащих цезий, в виде активных зон в конструкции ИИИ-закрытого типа.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования,

представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

**Работа выполнена** в лаборатории композиционных и керамических функциональных материалов ИХ ДВО РАН под руководством к.х.н. Е.К. Папынова. Исследование было финансово поддержано грантом РФФИ № 19-33-90078 «Аспиранты» и, частично, грантом РНФ № 17-73-20097.

**Личный вклад автора** включает проведение литературного обзора по теме исследования, формулирование цели и задач совместно с научным руководителем, а также планирование эксперимента. Автором реализован синтез исследуемых материалов, оптимизированы методики их консолидации методом искрового плазменного спекания, проведены измерения их относительной плотности, определена гидролитическая устойчивость полученных керамик, отработан способ и выбраны технологические режимы получения активных зон в конструкции ИИИ, оценены эксплуатационные характеристики изделия. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, а также подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

#### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на 12 российских и международных научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: XIX Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки-2019» (Озерск, 2019), XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019), XI Научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН (Владивосток, 2019), IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, 2018), XIX Международная научно-практическая

конференция имени профессора Л.П. Кулёва для студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2018» (Москва, 2018), XVIII Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки - 2018» 70 лет ФГУП «ПО «МАЯК» (Озерск, 2018), VII Международный симпозиум "Химия и химическое образование" Молодежная школа по радиоэкологии (Владивосток, 2017), X научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2017), Международная конференция «Стекло: Наука и практика – GLASSP2017» (Санкт-Петербург, 2017), XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, 2017), Научно-практическая конференция «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности» (Севастополь, 2016).

### **Публикации**

Автор имеет всего 75 публикаций из них 36 статей, 32 тезисов докладов и 7 патентов РФ, по теме диссертации опубликовано 17 научных работ, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК («Российские нанотехнологии», «Радиохимия», «Вопросы радиационной безопасности», «Journal of Hazardous Materials»), 1 патент РФ на изобретение и 12 тезисов докладов научных конференций. Патент № 2669973 отмечен Федеральной службой по интеллектуальной собственности в номинации «100 лучших изобретений России-2018».

### **Соответствие темы диссертации паспорту специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия в пунктах: 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

## **Структура и объем диссертации**

Содержание диссертационной работы изложено на 145 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включает 42 рисунка, 18 таблиц, 201 ссылку на отечественные и зарубежные научные работы.

## **Благодарности**

Автор выражает свою благодарность научному руководителю к.х.н. Папынову Е.К. за помощь в подготовке диссертационной работы. Также автор признателен сотрудникам лаборатории сорбционных процессов, лаборатории молекулярного и элементного анализа, лаборатории рентгеноструктурного анализа, лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН за помощь в анализе экспериментальных данных, а также персонально члену-корреспонденту РАН, д.х.н. Тананаеву И.Г. и академику Сергиенко В.И. за помощь в обсуждении и обобщении научных результатов. Отдельную глубокую благодарность автор адресует в память члену-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору Авраменко В.А. за чуткое внимание, искреннее отношение, ценные советы и огромную помощь, оказываемую на протяжении всего времени реализации данного научного исследования.

# ГЛАВА 1

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОНУКЛИДА ЦЕЗИЯ-137 В ТВЕРДЫЕ МАТРИЦЫ

### 1.1 Свойства радионуклида $^{137}\text{Cs}$ и его применение

$^{137}\text{Cs}$  представляет собой высоко реакционноспособный радиоактивный изотоп химического элемента из группы щелочных металлов [7, 8].  $^{137}\text{Cs}$  образуется либо при делении ядер атомов тяжелых элементов в ядерных реакторах или при ядерных взрывах. Считается, что  $^{137}\text{Cs}$  является наиболее значимым радионуклидом из продуктов деления ОЯТ. Общее количество  $^{137}\text{Cs}$ , образующегося в ОЯТ, зависит от состава топлива, энергии нейтронов, выгорания и времени выдержки [7, 9].

Таблица 1 – Выход  $^{137}\text{Cs}$  при делении ядер некоторых тяжелых элементов, % [7, 9]

Нейтроны спектра деления				Нейтроны 14 МэВ		Нейтроны 14.6 МэВ	Тепловые нейтроны
$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
6.3	6.2	6.3	6.8	5.1	5.7	5.8	6.1

При этом следует отметить, что изотоп  $^{137}\text{Cs}$  не является непосредственным продуктом деления  $^{235}\text{U}$ . Цепочка радиоактивных превращений образования  $^{137}\text{Cs}$  выглядит следующим образом [10]:

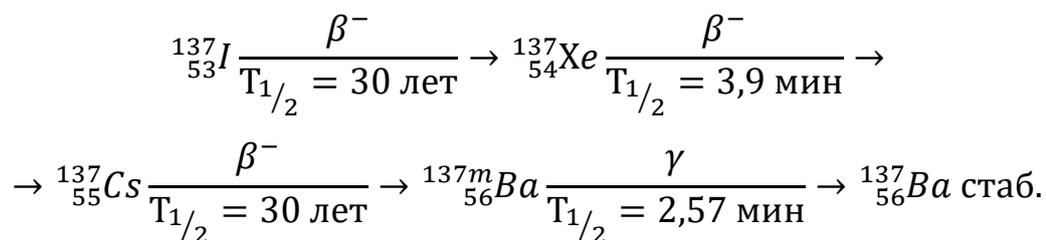


Схема распада  $^{137}\text{Cs}$  с учетом энергии превращений и их соотношений в интегральном процессе представлена ниже [7].

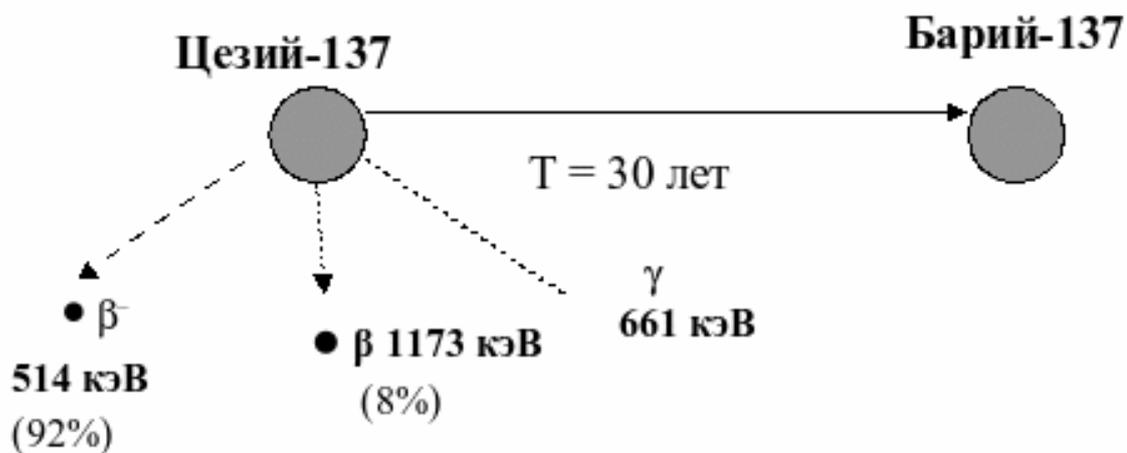


Рисунок 1 – Схема радиоактивного распада  $^{137}\text{Cs}$  [7]

Согласно схеме радиоактивного распада (рисунок 1),  $^{137}\text{Cs}$  является  $\beta$ -излучающим нуклидом с периодом полураспада  $30.0 \pm 0.2$  года и энергией частиц 0.512 МэВ, а его дочерний нуклид  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  испускает  $\gamma$ -кванты с энергией 0.6617 МэВ и имеет период полураспада 2.552 мин. Первый этап  $\beta$ -распада, при котором образуется  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ , составляет примерно 95 % от общей интенсивности излучения, а второй режим составляет примерно 5 %. При этом образуется стабильный  $^{137}\text{Ba}$ , радиус которого на 19 % меньше, чем у цезия, а состояние окисления бария в химических соединениях  $2+$  (вместо  $1+$  у цезия). Такие трансформации могут приводить к существенным структурным нарушениям в кристаллической решетке соединений, содержащих  $^{137}\text{Cs}$ . Также к числу физических свойств изотопа цезия следует отнести большую величину ионного радиуса, низкий ионизационный потенциал, и малую работу выхода электронов.

Среди наиболее распространенных и нарабатываемых соединений  $^{137}\text{Cs}$  выделяют галогениды и нитраты. Из них хлорид цезия ( $^{137}\text{CsCl}$ ) имеет максимальное удельное содержание цезия в моле вещества. В этой связи, данная соль обеспечивает достижение наивысших значений объемной активности (до 28 Ки/г). При этом большинство указанных солей имеют высокую растворимость в воде (например, растворимость  $^{137}\text{CsCl}$  в воде

составляет 1.86 г/мл [11]) и органических растворителях, а также характеризуются низкой механической прочностью. В этой связи, входящий в состав таких солей опасный  $^{137}\text{Cs}$  может легко мигрировать в водных средах.

Распространяясь на дальние расстояния,  $^{137}\text{Cs}$  проявляет себя как один из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы. Он способен беспрепятственно проникать в почву, растения и живые организмы. При попадании в организм человека  $^{137}\text{Cs}$ , подобно катионам натрия и калия, быстро усваивается и циркулирует по всему телу. Его проникновение внутрь организма в основном происходит через органы дыхания и пищеварения, где около 80 % накапливается в мышцах, 8 % в скелете, а оставшиеся 12 % распределяются равномерно по другим тканям.  $^{137}\text{Cs}$  облучает органы и ткани, что приводит к генетическим и соматическим повреждениям [12].

Благоприятные радиационно-физические свойства  $^{137}\text{Cs}$ , к которым относятся большой период полураспада 30 лет и наличие интенсивного гамма-излучения  $E_{\gamma}=0.6617$  МэВ с квантовым выходом 0.85 квант/распад, а также доступность РН при переработке РАО, обуславливают широкие возможности его практического применения. Анализ литературных данных показал, что  $^{137}\text{Cs}$  широко востребован в различных областях промышленности и науки. Это области где частично или полностью используются радиационные технологии.  $^{137}\text{Cs}$  в своей индивидуальной форме и в виде радиоизотопных изделий ИИИ представляют основу радиационных технологий, которые являются неотъемлемой частью современной гражданской и военной промышленности, медицины, природоохранной сферы, генной инженерии, ресурсодобывающих производств, научных исследований и т.д. [13–15]. В качестве таких радиоизотопных изделий выступают ИИИ, которые представляют собой индивидуальные устройства гамма-излучения или часть конструкции облучательных установок. Радиоактивной основой конструкции ИИИ является активная зона, которая представляет собой плотную матрицу с

иммобилизованным радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$ . В частности, это матрицы на основе  $^{137}\text{CsCl}$ , с точной дозировкой по удельной активности [15, 16], которые получили широкое практическое распространение в радиационных технологиях рассмотренных ниже.

Обработка излучением пищевых и сельскохозяйственных продуктов проводится с целью сохранения их органолептических свойств [17, 18]. Подобная обработка позволяет увеличить срок их хранения, обеспечивает дезинсекцию, предотвращает преждевременное прорастание, истребляет насекомых-паразитов, уничтожает разные виды микроорганизмов, вирусов и бактерий. При облучении сельхозпродукции гамма-излучением  $^{137}\text{Cs}$  перед ее посевом позволяет ускорить всхожесть и увеличить урожай в среднем на 20 % [17]. Выбор необходимой дозы ионизирующего облучения в соответствии с требованиями безопасности для обрабатываемых продуктов проводят согласно имеющимся результатам исследований [19–22].

Стерилизация материалов медицинского назначения с использованием гамма-излучения  $^{137}\text{Cs}$  осуществляется для обеззараживания одноразовых игл, систем переливания крови, перевязочных и шовных материалов, скальпелей катетеров, шприцов, хирургической одежды и инструментов и др. [23, 24]. В некоторых случаях проводят облучение лекарственных препаратов и медицинской косметики. Преимущества радионуклидной стерилизации связывают с возможностью исключения использования химических канцерогенных средств, например, окиси этилена. При этом материалы стерилизуют вместе с упаковкой, которая сохраняет свою стерильность, пока не нарушена герметичность тары. Более того, данная технология обладает высокой степенью инактивации микроорганизмов, а также возможностью обработки больших партий материалов, без повышения температуры стерилизуемых материалов.

Облучение крови, ее компонентов и заменителей, тканей и органов человека также играет важную роль в сфере применения радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  в качестве гамма-излучателя. Подобная обработка донорской крови

ионизирующим излучением способствует подавлению лимфоидных клеток и снижает риск иммунизации организма реципиента, предотвращение вторичной болезни («трансплантат против хозяина») [25]. Характеристики типичных цезиевых облучателей, поставляемых на мировой рынок, приведены в [25–27]. Брахитерапия является высокотехнологичным методом в практикующей медицине, активно использующей изотоп  $^{137}\text{Cs}$  как источник гамма-излучения, для лечения онкологических заболеваний молочных желез, головы, шеи, легких, пищевода, лимфатических узлов, пищевода, глаз и др. [25, 28, 29]. Преимущество метода основано на возможности подведения требуемых доз лучевой терапии непосредственно на опухоль и в зону интереса при минимизации воздействия на критические органы и смежные ткани. Используя излучение  $^{137}\text{Cs}$  различной мощности (высокое, среднее, низкое) брахитерапия выступает прогрессивным методом, обеспечивающим удобство и безопасность проведения процедур, низкую травматичность, медицинскую эффективность, сохранение потенции для мужчин, возможность применения при наличии других тяжелых заболеваний, отсутствие последствий оперативного лечения.

Промышленная радиография включает радиационные методы неразрушающего контроля, в задачу которых входит регистрация всех обнаруженных отклонений и количественная оценка их параметров (координат, размеров, формы дефектов и др.) [30]. Результат регистрируют с помощью радиационных приборов (толщиномер, плотномер, уровнемер, дефектоскоп), принцип работы которых основан на использовании таких ионизирующих гамма-излучателей как  $^{137}\text{Cs}$  [31, 32]. Данное оборудование особенно широко применяют в химической, нефтехимической и атомной промышленности, в строительной индустрии и других областях, где наличие изъянов и дефектов может привести к серьезным экономическим и техническим последствиям [33, 34].

Компьютерная томография с использованием цезиевых излучателей требует отдельного упоминания, так как представляет уникальную

возможность по расширению методов неразрушающего контроля, путем получения информации о внутренней структуре элементов и локальных дефектов в трехмерной модели для конкретного объекта [35]. Радионуклидная компьютерная томография незаменима в химической, нефтехимической, полимерной, фармацевтической, пищевой промышленности, авиа-, ракето- и автомобилестроении, в геологии и др. Огромное значение метод имеет в атомной промышленности для изучения состава и качества ТВЭЛов и их сборок, а также контейнеров с отходами [36–38].

Ядерный каротаж скважин использует гамма-излучение для исследования литосферы. Источник  $^{137}\text{Cs}$  применяется для определения плотности геологических сред, окружающих буровую скважину, за счет взаимодействия излучения радиоактивного распада с горной породой [39]. К преимуществам каротажа в присутствии излучения изотопа  $^{137}\text{Cs}$  относят большой период полураспада и его стабильность при измерениях, не требуется источник электроэнергии, моноэнергетичное излучение, относительно низкая стоимость источника и детекторов, простота операций.

$^{137}\text{Cs}$  входит в число изотопов, которые активно применяются в конструкции РИТЕГов, питающих электроэнергией оборудование, установленное в труднодоступных местах, и не требующее обслуживания человеком. Это глубоководные аппараты, бортовая аппаратура искусственных спутников Земли, межпланетные станции и зонды, навигационные устройства, метеостанции, маяки и бакены [40, 41].

Калибровка радиационных приборов (аппаратура, датчики, контрольное оборудование, дозиметры и т.д.) является еще одной широкой областью использования  $^{137}\text{Cs}$  источника гамма-излучения [42, 43]. Миллионы приборов в мире, которыми оснащены армия, авиация, флот, атомные станции, аварийные и спасательные службы, таможня и др., требуют регулярной калибровки, под которой подразумевается совокупность операций, реализуемых для определения и подтверждения значений

метрологических характеристик, а также пригодность к применению средства измерения, не подлежащего, как правило, государственному метрологическому контролю и надзору. Источник  $^{137}\text{Cs}$  создает радиационное поле известной интенсивности для калибровки, и после проведения совокупности операций, выполняемых в целях определения действительных значений метрологических характеристик, измерительная аппаратура показывает точные значения.

Катализ (неорганический и органический синтез под воздействием радиоизлучения: синтез углеводов, деструкция органических веществ, полимеризация [44–47]. В качестве нового решения известны способы использования гамма-излучения от источника  $^{137}\text{Cs}$  для газификации и ожижения твердых углеводов, полученных путем дистилляции сырой нефти или угля [48]. Высокоэнергетическое гамма-излучение  $^{137}\text{Cs}$  взаимодействует с электронами, находящимися на внешней оболочке атомов твердых углеводов (атомов углерода и водорода), производятся электроны отдачи, которые ионизируют химические связи и могут их разрывать. В результате образуются летучие и ожиженные продукты из твердых остатков. Очевидное преимущество метода заключается в том, что на активность подобного катализатора, в виде пространственных электронов, не влияет присутствие вредных газов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ) и более тяжелых соединений, выделяемых при высокой температуре из твердых остатков нефти и угля.

Отдельного внимания заслуживает научная сфера, включающая фундаментальные и прикладные исследования, которые базируются на применении радиационных технологий в виде соответствующих приборов и оборудования для изучения механизмов реакций и процессов синтеза или модификации веществ, определения их эксплуатационных свойств и характеристик.

Исследования и практический опыт в течение нескольких десятилетий доказали эффективность и экономичность использования современных

радиационных технологий на основе гамма-излучающего источника  $^{137}\text{Cs}$ . Основными преимуществами являются отсутствие химических реагентов, нет генерирования газов, исключение синтеза токсичных соединений в продуктах, нет образования вторичных отходов, стабильность и бесперебойность излучения, простота и доступность установок, малое потребление электроэнергии, возможность обработки любых форм продуктов без предварительной подготовки.

Однако тревожащим фактором данных технологий остается обеспечение безопасности при реализации радиационно-технологического процесса, который использует энергию излучения РН, входящего в конструкцию аппаратов и устройств. Риск связан с возможным выносом  $^{137}\text{Cs}$  в биосферу и радиоактивным загрязнением окружающей среды, подобно известным примерам при разгерметизации ИИИ с матрицами на основе  $^{137}\text{CsCl}$  [15]. Исключение подобных рисков является ключевой задачей, выдвигаемой МАГАТЭ, и достигается созданием недиспергируемых твердотельных матриц с более качественными эксплуатационными свойствами, которые обеспечивают надежную иммобилизацию  $^{137}\text{Cs}$ , по сравнению с существующими аналогами [15]. Требования к подобным матрицам чрезвычайно высоки и определяются сложным набором характеристик и свойств самой матрицы, а также материалом, из которого она изготовлена, и иммобилизованным в нее РН, что формирует эксплуатационные свойства конечного изделия [49, 50]. Перечень известных науке и промышленности на настоящий момент твердотельных матриц, пригодных для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$ , весьма широк и будет рассмотрен в следующей главе настоящего диссертационного исследования.

## ***1.2 Твердотельные матрицы для иммобилизации $^{137}\text{Cs}$***

Процесс иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  основан на его включении в твердые материалы (матрицы) различного типа, после его селективного

концентрирования и выделения из ВАО [51, 52]. Требования к качеству матриц чрезвычайно высоки и основаны на их термической, механической, химической, радиационной устойчивости, теплопроводности и емкости вмещения РН. При выборе матриц для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  учитывают высвобождаемую высокую энергию радиоактивного  $\beta$ - ( $0.51 \leq E \leq 1.17$  МэВ) и  $\gamma$ - ( $E \sim 0.61$  МэВ) распада, которая способна необратимо изменять физико-химическую природу твердых материалов, а также принимают во внимание способность радионуклида к саморазогреву, уносу в газовой фазе и высокой миграции в жидких средах [53]. В Российской Федерации в качестве основного документа, который регламентирует качество подобных матриц, является ГОСТ Р 50926-96 [54], включающий основные требования к отвержденным формам ВАО (таблица 2).

Таблица 2 – Требования ГОСТ Р 50926-96 [54] к основным характеристикам отверждённых ВАО

Параметр	Значение
Прочность на сжатие, МПа	не менее 9
Прочность на изгиб, МПа	не менее 41
Модуль Юнга, Гпа	не менее 5.4
Коэффициент линейного расширения ( $\alpha$ ), К-1	не более $9 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность в интервале температур от 20 до 500 °С, Вт/м·К	1-2
Скорость выщелачивания, определённая по ГОСТ 29114-91, г/см <sup>2</sup> ·сут	для Cs и Sr - не более $10^{-6}$ ; для Pu - не более $10^{-7}$ .
Термическая устойчивость, Т не менее	550 °С
Радиационная устойчивость (неизменность скорости выщелачивания, структуры и состава)	$\beta, \gamma - 10^8$ Гр $\alpha - 10^{18}-10^{19}$ $\alpha$ -распадов/г

Согласно этому выделяют два основных типа пригодных матриц, которые устойчивы к радиационному, термическому, химическому, механическому, тепловому и другим воздействиям, способны химически прочно связывать и надежно фиксировать  $^{137}\text{Cs}$  в своем объеме без риска выноса его в окружающую среду.

### *1.2.1 Стекло и стеклокерамические матрицы*

Структуру стекла определяют тетраэдры  $\text{SiO}_4^{4-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$ , соединенные общими атомами кислорода в трехмерную сетку – каркас. В него встраиваются другие стеклообразователи  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как крупные ионы щелочных и щелочноземельных металлов, лантанидов и актинидов занимают промежутки (интерстиции) этого каркаса [55].

Следует выделить три основные причины целесообразности применения стекла для иммобилизации как смешанных РАО сложного состава, так и отдельных радионуклидов:

- аморфная структура стекла, которая слабо зависит от влияния примесных компонентов, что благоприятно для  $^{137}\text{Cs}$ , выделяемого из ВАО с сопутствующими примесями. Использование в качестве структурной составляющей стекол химических элементов с низкой атомной массой позволяет уменьшить поглощение  $\gamma$ -излучения в самой матрице, что также является преимуществом для  $^{137}\text{Cs}$  при его остекловывании;

- химическая, коррозионная стойкость и долговременная устойчивость при их радиационном облучении. Стекла устойчивы к растворению и деградации при длительном контакте с водными растворами различного состава, включая грунтовые воды, в пределах определенного температурного диапазона, при этом критические температуры растворения стекла редко достигаются при их практическом использовании [55]. Что касается устойчивости к облучению стекол, эксперименты с внутренним и внешним облучением, имитирующие  $\alpha$ -распады, показали лишь очень небольшую эволюцию их плотности [56, 57];

- относительная простота изготовления стекол, которая реализуется путем отработанной и широко реализованной технологии в промышленности [58].

Распространёнными составами стекол, пригодными для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$ , являются:

### Алюмофосфатные стекла

Матрицы с  $^{137}\text{Cs}$  на основе алюмофосфатного стекла ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ) известны как ЦАФС, давно разработаны, запатентованы и широко распространены в промышленном производстве, что связано с более низкой температурой его плавления (800-1150 °С) и возможностью снижения уноса  $^{137}\text{Cs}$  в газовой фазе [59].

Основные исследования в области ЦАФС сводятся к работам по снижению температуры его варки и вязкости, что было достигнуто путем использования  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в качестве плавней [60]. Было получено стекло с 50 масс.%  $\text{Cs}_2\text{O}$  и скоростью выщелачивания  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки. Изучение областей стеклообразования и построение диаграмм состояния в тройной системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , согласно которым было выбрано оптимальное количество вводимого  $\text{Cs}_2\text{O}$  (до 25 мол.%) в состав стекла без нарушения его эксплуатационных характеристик [61]. Изучены характеристики стекла под воздействием бета- и гамма-облучения до дозы в  $10^{10}$  Гр [62]. Доказана высокая устойчивость цезий-содержащего стекла при гидротермальном воздействии [63].

Исследования ЦАФС в России активно развиваются на ФГУП «ПО «Маяк» совместно с ведущими НИИ страны с 1987 г, в рамках которых были научно обоснованы решения по повышению химической устойчивости системы, содержащей 30-50 масс.%  $\text{Cs}_2\text{O}$ , за счет различных добавок (оксиды алюминия, лития, лантана, кальция, натрия и др.). Изучено влияние состава исходных растворов на фазовые равновесия при термических превращениях, где установлено образование в стекле кристаллических вкраплений поллуцита типа ( $\text{CsAlLi}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6$ ) [64, 65]. Описаны структурные элементы данного соединения, определяющие строение синтезируемых стеклокомпозиций, обладающих низкими скоростями выщелачивания  $10^{-5}-10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки [66]. Построена модель и изучена корреляция между составом стекол и скоростью выщелачивания цезия. Показано, что выщелачивание цезия увеличивается при содержании содержания  $\text{Cs}_2\text{O}$  в

матрице более 50 масс.% [67, 68]. На основе моделирования оптимизированы составы ЦАФС, которые позволяют вмещать до 60 масс.% Cs<sub>2</sub>O с достижением требуемых характеристик стекла (табл. 3), а также экспериментально подобрана температура его варки (1150 °С) [69].

Производимые ЦАФС имеют преимущества перед другими стеклами, в виду своей устойчивости к метастабильной ликвации, что позволяет существенно снизить унос <sup>137</sup>Cs во время их производства. В этой связи, с некоторых пор, ЦАФС используются на ФГУП «ПО «Маяк» для производства матриц для активных зон ИИИ по типу RSL, ИГИ-Ц [15].

Таблица 3 – Составы ЦАФС и их основные характеристики

Состав стекла, масс.%							R <sub>Cs</sub> , (T <sub>ра-ра</sub> = 20°С), г/см <sup>2</sup> ·сут	ρ <sub>эксп.</sub> г/см <sup>3</sup>
Cs <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>		
55.00	0.55	0.5	15.50	25.95	1.25	1.25	2.5·10 <sup>-5</sup>	3.42
57.00	0.45	0.4	15.25	24.90	1.00	1.00	6.2·10 <sup>-5</sup>	3.46
60.00	0.35	0.3	15.00	22.85	0.75	0.75	8.7·10 <sup>-5</sup>	3.51
62.50	0.25	0.2	14.75	21.30	0.50	0.50	8.1·10 <sup>-4</sup>	3.56

Примечание: ρ<sub>эксп.</sub> – экспериментальная плотность; R<sub>Cs</sub> – скорость выщелачивания цезия.

#### Свинцовосиликатные стекла

Еще один известный для российской промышленности состав стекла Na<sub>2</sub>O-PbO-SiO был ранее исследован в [60], где охарактеризован как подходящий для иммобилизации <sup>137</sup>Cs в количестве до 15 мол.% Cs<sub>2</sub>O при температуре варки до 1000 °С, с достижением скорости выщелачивания (3-5)·10<sup>-5</sup> г/см<sup>2</sup>·сутки. Для повышения содержания <sup>137</sup>Cs в указанном стекле изучено влияние различных добавок, наиболее эффективными из которых являются TiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, на основе которых промышленно реализованы стекла следующего состава (табл. 4).

Проверку радиационного воздействия на химическую стойкость Cs<sub>2</sub>O-PbO-SiO стекла проводили на примере образцов данного состава, с содержанием <sup>137</sup>Cs по удельной активности 50 Ки/см<sup>3</sup> [60]. Скорость

выщелачивания радионуклида была близка к значениям выщелачивания нерадиоактивных стекол.

Таблица 4 – Составы свинцовосиликатных стекол (масс.%)

$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+$ $+\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{CeO}_2$	$\text{SiO}_2$
43.11	1.98	18.67	3.35	0.72	32.17
43.1	2.52	18.67	3.34	0.72	41.11
41.5	2.97	19.04	3.41	0.73	32.35
41.5	3.5	19.03	3.41	0.73	31.83
41.49	4.03	19.03	3.41	0.73	31.31
39.86	4.4	19.39	3.48	0.74	32.13
39.85	4.88	19.39	3.48	0.74	31.65
39.84	5.37	19.39	3.48	0.74	31.17
39.79	5.9	19.39	3.47	0.74	30.70

Также, было определено влияние накопления в стекле бария за счет распада  $^{137}\text{Cs}$  на химическую стойкость образцов, которая оказалась даже выше, чем в отсутствии продукта распада, что согласуется с представлениями о структуре стекла.

В России  $\text{Cs}_2\text{O-PbO-SiO}$  стекла промышленно изготавливались на ФГУП «ПО «Маяк» для термоэлектрических генераторов с невысоким удельным тепловыделением ( $0.123 \text{ Вт/см}^3$ ), удельной активностью по  $^{137}\text{Cs}$   $50 \text{ Ки/см}^3$  с целью использования на подводных установках [70].

#### Боросиликатные стекла

Стекло состава  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  как и алюмофосфатное стекло активно рассматривалось с 1976 года в качестве матрицы для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  с целью последующего захоронения [71]. В виду более высокой температуры варки данного стекла (до  $900\text{-}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), чем для ЦФАС ( $800\text{-}1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), все ключевые исследования ориентированы на возможность снижения температурных режимов его получения. В работе [71] предложено оптимизировать режимы путем снижения содержания или полного исключения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе шихты с достижением содержания  $\text{Cs}_2\text{O}$  до 45-

46,4 масс.% и скоростью выщелачивания радионуклида  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сут (табл. 5).

Повышение химической устойчивости Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> достигается за счет введения добавки TiO<sub>2</sub>, где оптимальным количеством добавки следует считать 5 мол.% [72, 73]. Возможность снижения улетучивания <sup>137</sup>Cs из состава боросиликатного стекла изучена на примере введения добавки CaO, что также обеспечило повышение химической стабильности матрицы [74, 75]. В более ранней работе проведены исследования по корректировке параметров термообработки Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> стекла, за счет детального изучения температур его стеклования и кристаллизации в зависимости от соотношений основных компонентов по методу ДСК [76]. Дополнительно были исследованы вероятные фазовые разделения в Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в ходе термического воздействия на матрицы с последующим определением их гидролитической устойчивости [77]. Коррозионная активность боросиликатного стекла относительно состава ключевых компонентов, в том числе в присутствии цезия и лития, описана в работе [78] (табл. 5):

Таблица 5 – Химическая устойчивость и температура варки цезиевых боросиликатных стекол

Состав стекла, масс.%							Т <sub>остекло вывания</sub> , °С	R <sub>Cs</sub> , ×10 <sup>-4</sup> г/см <sup>2</sup> ·сутки	
Cs <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		24 ч	120 ч
45	35	5.0	-	10.0	5.0	-	950	0.18	0.05
40	42.4	10.0	7.6	-	-	-	950	0.67	0,64
40	42.4	10.0	7.7	-	-	-	1200	1.25	1.31
39.9	37.0	5.4	7.7	-	-	-	1150	2.1	2.10
46.4	36.1	5.2	-	7.1	1.7	3.5	1350	0.26	-

Примечание: R<sub>Cs</sub>- скорость выщелачивания цезия.

В рамках промышленного использования боросиликатного стекла для иммобилизации <sup>137</sup>Cs и последующего изготовления ИИИ на ФГУП «ПО

«Маяк» были проведены промышленные испытания, где было установлено, что данный тип стекла не соответствует всем требованиям спецификаций изделий на его основе.

### Стеклокерамические композиты

Способность стекла образовывать в своем объеме кристаллические микрофазы, в некоторых случаях выступает преимуществом при иммобилизации РН. В этом случае образуется композитный стеклокерамический материал, который обладает расширенными характеристиками и свойствами. Так, например, кристаллизация алюмофосфатного стекла в присутствии ионов цезия приводит к образованию минералоподобной фазы поллуцита ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ), одной из лучших химически стойких форм для прочного связывания цезия. В этой связи очевидно, что возможность контроля процесса кристаллизации стекла в присутствии РН может оказаться перспективным способом создания высококачественных матриц для кондиционирования. В основе такой матрицы лежит концепция двойного барьера за счет свойств стекла и керамики. В литературе имеется ограниченное число исследований, посвященных подобным изделиям с  $^{137}\text{Cs}$ , где кристаллическая (керамическая) микрофаза, в большей степени на основе силикатов и алюмосиликатов, включена в состав стекла и представляет собой: муллит ( $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ), кальсилит ( $\text{KAlSiO}_4$ ) или нефелин ( $\text{Na,KAlSiO}_4$ ), цеолиты  $(\text{Na,Ca})[(\text{Al,Si})_n\text{O}_m]_k \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полевого шпат  $(\text{Na,K,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$  [79–81]. Однако данные по количественному содержанию РН в каждом отдельном случае разнятся, так же как и показатели гидrolитической устойчивости, которые определяются как стеклофазой, так и керамической составляющей. Причиной этому является сложность достижения требуемой воспроизводимой гомогенности микрофазы керамики во всем объеме стекла, с постоянным размером данных вкраплений. Также кристаллические микрофазные области в ряде случаев могут выступать центрами распространения

неконтролируемой кристаллизации всего стеклокомпанда, что приводит к снижению его качественных характеристик. Высокие температуры формирования подобных матриц, которые в большинстве случаев могут достигать 1850-1900 °С, могут приводить к переходу цезия в газовую фазу в количестве от 5 и до 20 масс. %, что серьезно ограничивает их широкое практическое использование.

Один из основных недостатков, который часто выделяют для стекол, связан с их термодинамической нестабильностью по сравнению с кристаллическим состоянием. В действительности, стекла целесообразно рассматривать как замороженные переохлажденные расплавы, пребывающие в неравновесном состоянии, которое может быть легко нарушено. Кроме этого, исходя из концепции о модифицирующем действии оксидов щелочных металлов, которые делают стеклообразующую сетку более рыхлой, получение химически устойчивых стекол и стеклокомпозитов на их основе, содержащих большое количество цезия, является сложной и в большинстве случаев трудновыполнимой задачей. Вдобавок, технология получения мелкогабаритных изделий на основе стеклоподобных матриц с РН, а также максимально точной удельной активностью, в промышленности до сих пор не реализована из-за технологических сложностей такого исполнения.

В этой связи в качестве альтернативных материалов рассматривают другой тип систем, который рассмотрен далее в работе.

### ***1.2.2 Керамические матрицы***

Керамика представляет собой однофазные или многофазные поликристаллические материалы, обычно получаемые прессованием и термической обработкой (спеканием) порошков предшественников при относительно высокой температуре. Несмотря на то, что в литературе сообщается о многочисленных примерах использования керамики для кондиционирования растворов ВАО или для иммобилизации отдельных

долгоживущих радионуклидов [82, 83], технология их промышленного использования до сих пор не реализована. Однако, учитывая вышеуказанные технологические сложности и физико-химические недостатки радиационного стекла, по сравнению с ним, керамика демонстрирует ряд преимуществ:

- превосходные механические свойства;
- термически более стабильна (стекла могут частично кристаллизоваться при нагревании, а при  $T > T_g$  их вязкость быстро уменьшается), и теплопроводность обычно выше, чем у стекол;
- более долговечна (например, чем боросиликатные стекла), из-за присутствия большого количества оксидов с очень низкой растворимостью в воде. Более того, существование природных образцов минералов древнего происхождения доказывает, что, несмотря на явления метаморфизации (аморфизации их структуры в результате повреждений, вызванных изучением, от  $\alpha$ -распада U и Th), эти образцы по-прежнему демонстрируют очень хорошую прочность;
- может содержать в своей структуре более высокие концентрации определенных видов отходов, таких как Pu, который обычно проявляет ограниченную растворимость в боросиликатных стеклах.

Применительно к иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  в качестве подходящих матриц рассматривают кристаллические материалы природного типа (минералы) и синтетические минералоподобные формы конкретных составов на основе фосфатов, алюмосиликатов, титанатов, которые получают различными методами мокрого синтеза и твердофазной консолидации.

#### Керамические матрицы на основе природных минералов

Авторами в [84, 85] предлагаются для получения матрицы из природного сырья различных месторождений с преобладающим содержанием филлипсита, шабазита и клиноптилолита [84, 86–88], морденита [85], бентонита [89]. Такие соединения могут включать от 4 до 35 масс. % обменного цезия в свою структуру. Данные материалы синтезируют

при температурах 600-1200 °С. При использовании добавки 10 масс.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> к мордениту снижается элюирование и испарение <sup>137</sup>Cs [85]. Также было обнаружено, что природный морденит стабилен при 800 °С, после чего происходит его аморфизация с образованием в его структуре кварца при 900-1100 °С [85]. Данные в работе [86] подтверждают высокую термическую стабильность цезиевой формы этого цеолита. С точки зрения механических характеристик высокой прочностью на сжатие до 190± 23 МПа обладает клиноптилолит, содержащий цезий, что значительно превышает требования стандарта [88]. Исследована гидролитическая устойчивость керамик природного типа, где скорость выщелачивания цезия достигает 2.51 × 10<sup>-4</sup> г·м<sup>-2</sup>·сутки<sup>-1</sup> [90], 1.1·10<sup>-2</sup> г·м<sup>-2</sup>·сутки<sup>-1</sup> [91]. Указанные материалы поддаются дополнительной обработке традиционными методами, в случае необходимости повышения их механической стабильности или придания нужной геометрической формы.

#### Керамические матрицы на основе фосфатов

Минералоподобные фосфаты каркасного строения обладают большой изоморфной емкостью, позволяющей включать в свой состав примесные катионы, которые присутствуют в исходном растворе нитрата цезия. Это происходит без ухудшения физико-химических свойств матрицы и изменения температуры кристаллизации целевой фазы. Среди наиболее изученных составов, ориентированных на иммобилизацию <sup>137</sup>Cs, следует выделить фосфаты CsZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (структурный тип коснарита), Cs<sub>2</sub>MgZr<sub>15</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (структурный тип лангбейнита), CsMgPO<sub>4</sub> (структурный тип тридимита), с наполнением цезия до 22, 38 и 52 масс.%, соответственно [92–94].

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что повышения удельного содержания цезия в ортофосфатах можно добиться увеличением числа атомов на одну формульную единицу, как предложено в [93], а также за счет заполнения каркаса «легкими» катионами Li<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, как реализовано для каркасной структуры тридимита [95]. В этом

контексте двойные фосфаты цезия и двухвалентных металлов  $\text{CsM}^{2+}\text{PO}_4$ , где  $\text{M}^{2+}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$  и  $\text{Ni}$ , были синтезированы методом осаждения в виде порошков и далее сфабрикованы в плотную керамику. Измеренная скорость выщелачивания цезия в условиях кинетического контроля (при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) составила  $5 \cdot 10^{-7}\text{ г} \cdot \text{см}^{-2}\text{ сутки}^{-1}$ . [95, 96]. Для керамик по типу лангбейнита  $\text{Cs}_x\text{H}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.4; 0.6$  или  $0.8$ ) скорость выщелачивания составляет  $4 \cdot 10^{-8}\text{ г} \cdot \text{м}^{-2}\text{ сутки}^{-1}$  [97]. Для соединения  $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  определены коэффициенты линейного теплового расширения  $(3.93\text{-}5.05) \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  и доказано отсутствие выхода цезия в газовую фазу при термической выдержке матрицы при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов [98].

В 2006 году в центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк» были разработаны два способа получения  $\text{CsMgPO}_4$  керамики со структурой тридимита [15] из водных растворов нитрата цезия при комнатной температуре с последующей прокалкой и высокотемпературной поэтапной обработкой до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Был проведен комплекс физико-химических исследований данных образцов, в ходе которого было подтверждено образование основной кристаллической фазы фосфата при  $580\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ , термоустойчивость в пределах  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , химическая устойчивость при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (скорость выщелачивания составила  $1.02 \cdot 10^{-6}\text{ г/см}^2 \cdot \text{сутки}$ ), радиационная устойчивость при облучении источником  $^{60}\text{Co}$  в течении 69 суток (установлена незначительная аморфизация с сохранением структуры фосфата). Совместно с учеными из Нижегородского государственного университета было изучено влияние примесных катионов ( $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) на качество данных образцов фосфатов и установлено, что керамика толерантна к содержанию примесей до 20 масс.% [92, 99, 100]. Согласно полученным результатам керамика была признана подходящей и на ее основе в 2012 г на ФГУП «ПО «Маяк» была проведена опытная операция по изготовлению керамических источников малой геометрии ИГИ-Ц-4-6 [15]. Полученные источники показали полное соответствие требованиям радиационно-

физических параметров. Работы по оптимизации технологического процесса синтеза цезий-магний фосфатной керамики и производства изделий на ее основе продолжаются на заводе и в настоящее время.

Необходимо отметить, что ученым известны фосфатные соединения, включающие цезий, по типу бритолита (апатита), имеющие формулу  $\text{Ca}_{(4-x)}\text{RE}_{(6+x)}(\text{SiO}_4)_{(6-y)}(\text{PO}_4)_y(\text{O,F})_2$ , описанные в [101–103]. Однако указанные составы имеют низкую емкость наполнения цезием не более 3.19 масс.%, в связи с чем не представляют широкого практического интереса.

### Керамические матрицы на основе алюмосиликатов

Алюмосиликатная керамика является достойным кандидатом для химического связывания  $^{137}\text{Cs}$  в своей структуре. Наиболее ярким примером являются материалы со структурным подобием природного минерала поллуцита – наиболее богатая форма цезием до 42 масс.%  $\text{Cs}_4\text{NaAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$  [89, 104]. Синтетический поллуцит имеет состав близкий к стехиометрической формуле  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  [105], он обладает низким тепловым расширением и достаточной термоустойчивостью в пределах 1000 °С, а его гидролитическая стабильность достигает значений  $2\cdot 10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>·сутки [106–108]. Именно данное соединение рассматривается для практического применения матриц носителей с  $^{137}\text{Cs}$  в различных странах. Так, например, во Франции разработан метод синтеза дисперсного поллуцита при температуре выпаривания 1000 °С с последующим спеканием керамики на его основе при 1600 °С, гидролитическая устойчивость составляет  $5\cdot 10^{-4}$  % (при 20 °С) и пределом насыщения по удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  до 0.02 Ки/г [109] Американская фирма Atlantic Richfield Hanford также ранее предлагала более низкотемпературный способ (до 1000 °С) получения поллуцитовой керамики с добавкой бентонита, которая имела высокую степень устойчивости к выщелачиванию  $1\cdot 10^{-7}$  г/м<sup>2</sup>·сутки [71]. Американские специалисты проводили исследования по варьированию соотношений  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  и выбору оптимального температурного режима, основанного на

поэтапном отжиге поллуцита 1050-1200 °С, где им удалось добиться правильного атомного соотношения 1Al:2Si, но все полученные образцы были обеднены по Cs<sub>2</sub>O, из-за его частичного испарения при обжиге [110].

Следует отметить, что керамика в виде поллуцита с <sup>137</sup>Cs имеет ряд достоинств, однако она до сих пор не получила широкого распространения в промышленности. Это связано с тем, что качество получаемой керамики сильно зависит от наличия примесей (Na, Fe, Cr) в используемых реактивах. При этом возникает сложность гомогенизации солей <sup>137</sup>Cs в составе реагентов и требуется длительное поэтапное спекание, сопровождающееся уносом РН.

Несмотря на это, работы по усовершенствованию синтеза и качества поллуцита активно продолжаются, так как это связано с новыми технологическими решениями, где поллуцит с большим наполнением <sup>137</sup>Cs получают из более доступного сырья простыми методами, используя синтетические цеолиты, например, как это было предложено японскими учеными в работе [111]. Используя распространенные формы искусственных цеолитов А-Na[AlSiO<sub>4</sub>](2-3)H<sub>2</sub>O, X-Na[AlSi<sub>1-1,5</sub>O<sub>4-5</sub>](3)H<sub>2</sub>O и Y-Na[AlSi<sub>1,5-3</sub>O<sub>5-8</sub>](3-4)H<sub>2</sub>O, в том числе модифицированные NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, с емкостью по цезию - 30 масс.%, при их последующей термообработке (1100 °С) получают механически прочную (теоретическая плотность 100 %) и устойчивую к различным воздействиям керамику, в том числе на основе поллуцита. В подобных системах происходит прочная изоляция цезия и при нагреве до 1200 °С в течение 2 часов его улетучивание отсутствует, а свыше этой температуры поллуцит частично разлагается. Гидролитическая устойчивость матриц достигала 5·10<sup>-8</sup> и 9·10<sup>-8</sup> г/м<sup>2</sup>·сутки через 5 и 50 суток [112, 113].

Ранее на ФГУП «ПО «Маяк» начались исследования по разработке технологии получения матриц с <sup>137</sup>Cs на основе цеолитов [94, 114, 115]. В ходе работы изучена динамика усадки порошков цеолита NaA в отсутствие и присутствии спекающих добавок (природных глин) в различном соотношении, а также последующей прокалки керамик в температурном

интервале до 1100 °С после их насыщения  $^{137}\text{Cs}$ . Определено наличие примесных фаз нефелина и муллита в составе опытных образцов на основе поллуцита, количественное соотношение которых было неизменным в выбранном интервале температур. Значение прочности при сжатии образца керамики достигает 60 МПа. В настоящее время данную технологию используют на ФГУП «ПО «Маяк» для производства ИИИ с  $^{137}\text{Cs}$ , когда требуются сердечники с невысокой активностью до 9 Ки/см<sup>3</sup> [15].

Таким образом, резюмируя вышеуказанную информацию, следует отметить, что все типы матриц имеют перечень достоинств и недостатков, которые, в первую очередь, зависят от природы и типа конкретного материала, из которого они изготавливаются. В части промышленного производства и практического применения привлекательны как стеклоподобные, так и керамические формы матриц. Однако их качество, а также простота и доступность изготовления, напрямую определяются технологическими режимами производства, которые могут варьироваться в зависимости от выбранной технологии. В этой связи ознакомление с возможностями традиционных технологий производства твердотельных матриц с  $^{137}\text{Cs}$  в рамках настоящего исследования представлено далее.

### ***1.3 Традиционные технологии синтеза матриц для иммобилизации радионуклидов, включая $^{137}\text{Cs}$ , с учетом опыта ФГУП «ПО «Маяк»***

На сегодняшний день существуют несколько различных технологий получения плотных матриц, вмещающих как смесь, так и индивидуальные РН. До индустриального уровня или пилотных полупромышленных установок в мире доведены следующие технологии:

#### ***Плавление в электрических печах***

Плавильные технологии являются единственными, которые используются в полном промышленном масштабе для получения

стекломатриц для иммобилизации радионуклидов, с относительно низкими температурами плавления (850-1150°C). Простота изготовления стекол является одним из главных преимуществ перед другими типами матриц [116]. Процесс их изготовления может осуществляться непрерывно, когда по мере наработки расплав периодически выливается в контейнеры, или с перерывами. После заполнения расплавом контейнеры вынимают из печи, и в дальнейшем они представляют остеклованную форму радионуклидов. Подвод тепла, необходимого для получения расплава, осуществляется через металлические электроды, выполненные из молибдена или сплава Инконель на основе никеля с добавлением хрома и железа [117]. Мощность промышленных установок составляет до 100 кг стекломатрицы или 500 л жидких ВАО за час работы при одностадийном процессе остекловывания. Технология остекловывания ограничивается возможностями точного микродозирования изделий по удельной активности и геометрическим размерам получаемых матриц. Плавильные печи работают в постоянном режиме, без остановки на техническое обслуживание, что приводит к быстрому износу оборудования.

#### Индукционное плавление в горячем/холодном тигле

Для получения консервирующих матриц для вмещения РН используется индукционное плавление под действием тока высокой чистоты. Существует два варианта процесса. В первом случае металлический тигель цилиндрической или эллипсоидальной формы нагревается за счет энергии ВЧ-излучения [118], чем обеспечивается плавление помещенной в нее шихты. Этот метод преимущественно используется для изготовления стекломатериалов, поскольку из-за возможной коррозии плавителя расплавом рабочая температура не превышает 1300-1400 °С. Метод индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ) специально разработан для синтеза тугоплавких материалов (диоксида циркония, иттрий-алюминиевого граната) с температурами плавления 1800-2500 °С [119].

Шихту из оксидов или нитратов загружают в тигель, размещенный внутри медного индуктора ВЧ-излучения. Стенками тигля служат полые металлические трубки, щели между которыми заполнены огнеупорной обмазкой. В данной части имеется отверстие для слива расплава. По трубкам циркулирует вода, что препятствует плавлению шихты вблизи стенок тигля. Образование этого слоя гарнисажа толщиной в несколько миллиметров исключает контакт расплава с тиглем и его коррозию. Благодаря этому увеличивается срок службы установки, а температуры могут достигать 2500 °С. Это делает метод ИПХТ наиболее перспективным для получения стеклообразных и, особенно, кристаллических матриц ВАО с высокими температурами плавления.

#### Плавление токами сверхвысокой частоты (СВЧ-нагрев)

Для остекловывания отходов предложен метод плавления под действием тока сверхвысокой частоты (2375 МГц). При мощности СВЧ-излучения 5-15 кВт, обеспечивается рабочая температура 850-1100 °С [120]. Процесс проводится в одно- или двустадийном режиме, в последнем случае достигается в разы более высокая производительность. Остекловывание отходов в одностадийном режиме осуществляется следующим образом [121]: в тигель-контейнер загружается флюсованная пульпа в количестве 2-3 литра и включается СВЧ-установка. Одновременно с этим внешний нагреватель поддерживает наружную температуру тигля 700 °С. После выпаривания и сушки первой порции пульпы добавляют следующую и т.д. После заполнения тигля пульпой до определенного объема осуществляется кальцинация и варка стекла в течение тридцати минут при 950 °С для борофосфатной или 1200 °С для боросиликатной композиции. Слой стекла, образующийся за один этап, зависит от глубины проникновения СВЧ-энергии и составляет 3-4 см. После заполнения тигля стеклом на 80 % его извлекают из камеры и направляют на хранение. При размерах плавителя 300 мм в диаметре и 350 мм в высоту его производительность составляет 30 и

45 кг остеклованных ВАО в сутки при одно- или двустадийном процессе. Этим способом получены различные фосфатные и боросиликатные стекла с имитаторами отходов, радиоактивными пульпами Красноярского горно-химического комбината, в том числе содержащие продукты деления и 0.05 масс.% плутония [122].

#### Горячее осевое или изостатическое прессование (ГП/ГИП)

Метод предложен в Австралии для промышленного изготовления кристаллических матриц Синрок [123]. Аморфная золь-гель шихта готовится из алкоксидов титана, циркония и алюминия, гидроксидов кальция и бария. Компоненты РАО добавляют в таком количестве, чтобы их доля в сухой смеси составляла 20 масс.%. Смесь сушится во вращающемся кальцинаторе и спекается при 650-750 °С в восстановительной среде (3.5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). После добавления 2 % порошка титана ее загружают в стальной контейнер гофрированными стенками и нагревают один - два часа при 1150-1200 °С с одновременным осевым или изостатическим сжатием при 14-21 МПа. В контейнер диаметром 40 см и высотой 60 см помещается 60 кг порошка шихты. После завершения синтеза его высота снижается в 4-5 раз. В результате получают матрицу, состоящую из зерен микронного размера с относительной плотностью 98 %. Контейнер помещают в герметично завариваемые стальные канистры с целью последующего захоронения.

#### Холодное прессование-спекание (ХПС)

Этот метод технически более прост, чем ГП. Он является обычным примером синтеза кристаллических матриц в лабораторных условиях, а также предлагается как промышленная технология получения керамик Синрок и матриц на основе пироклора для иммобилизации плутония, а также хлорида цезия [15]. Процесс состоит из стадий измельчения оксидов, актинидов, добавления компонентов матрицы, гомогенизации смесей, гранулирование порошка, прессования при 10-20 МПа, и, наконец, нагрева

при 1300-1400 °С в течении 4-6 часов. Прессование увеличивает площадь контакта зерен шихты и способствует ускорению реакций синтеза. В качестве исходной смеси может использоваться шихта золь-гель, применяемая при синтезе матриц горячим прессованием. Для оптимизации синтеза необходимо определить температуру и время спекания, достаточные для завершения реакции фазообразования и получения однородных матриц. Такое исследование выполнено для матриц на основе цирконолита ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), пирохлора ( $\text{Gd}_2\text{Ti}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$ , -  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ ) и граната ( $\text{Ca}_{1,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{ZrFe}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ) [124]. Получение цирконатных керамик этим способом проблематично в силу низкой скорости синтеза. Для ускорения реакций требуется более тонкое измельчение шихты, что сопровождается пылеобразованием и уносом актинидов [125, 126]. Получаемые образцы матриц могут достигать массы 300-400 г и иметь форму хоккейной шайбы (более 6 см в диаметре и 2.5 см в высоту). Матрицы могут быть помещены в контейнеры, которые после герметизации направляются на захоронение.

#### Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Синтез основан на перемещении фронта экзотермической реакции в твердой шихте. Процесс инициируется тепловым импульсом или электрическим разрядом с последующим формированием волны горения в реакционной смеси. Последнюю готовят из оксидов - окислителей ( $\text{MoO}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), компонентов матрицы отходов ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3$ ) и металлов - восстановителя ( $\text{Te}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Al}$  и др). Восстановитель подбирается таким образом, чтобы он входил в состав матрицы. При взаимодействии металла с окислителем выделяется большое количество тепла, что вызывает кратковременный разогрев смеси до 1700-2500 °С. Активная стадия процесса фазообразования занимает десятки - сотни секунд. Этим способом получены матрицы для продуктов деления (цезия) на основе поллуцита  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  [127], оксиды актинидов и РЗЭ со структурой флюорита  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Zr}, \text{U})\text{O}_{2-x}$ ,

пирохлора  $Y_2(Yi,Mo)_2O_7$  [128] или граната  $P3Э_3(AlGa)_5O_{12}$ ,  $P3Э = Gd, Sm$  и  $Nd$  [129]. Преимуществом метода СВС является простота и компактность оборудования, отсутствие источников внешнего нагрева, высокая скорость синтеза, малое количество вторичных отходов. Другими его особенностями, влияющими на свойства получаемых матриц, являются: скоротечность и локальность реакции, приводящая к неоднородности образца; неконтролируемые условия синтеза; большое газовыделение и связанные с этим пористость и вынос вещества в виде аэрозолей.

Промышленное производство твердотельных матриц для иммобилизации  $^{137}Cs$  и изготовление на их основе активных зон ИИИ, реализовано в России на радиохимическом заводе ФГУП «ПО «Маяк». В качестве основных материалов для получения матриц ИИИ используется хлорид цезия, цезийборсиликатное стекло и керамика на основе синтетического цеолита NaA, при этом используют различные технологические подходы [15].

Формование хлорида цезия в плотный компакт осуществляется прессованием его порошка непосредственно в капсуле ИИИ или в таблетки, с последующей их герметизацией, плотность которых зависит от усилия пресса. Например, при усилии пресса до 140 МПа плотность достигает  $3.9 \text{ г/см}^3$ , близкой к теоретической  $3.99 \text{ г/см}^3$ . На практике прессование чаще осуществляют при усилии около 80 МПа, что позволяет получить таблетки с плотностью  $2.5 \text{ г/см}^3$ . На плотность матриц и, следовательно, на их удельную активность по  $^{137}Cs$  оказывают влияние примеси. Показано, что присутствие в порошке 1-5 масс.% хлоридов калия, натрия и продуктов коррозии существенно уменьшает плотность матриц. Максимальное значение плотности, достигнутое на ФГУП «ПО «Маяк» из реального концентрата  $^{137}Cs$ , не превышает  $3.5 \text{ г/см}^3$  из-за присутствия в нем химических примесей.

Технологический процесс получения цезийборсиликатного стекла на ФГУП «ПО «Маяк», пригодного для изготовления активных зон ИИИ, включает следующие операции:

- смешивание растворов нитратов  $^{137}\text{Cs}$  и  $\text{Ca}$  с коллоидным раствором  $\text{SiO}_2$ ;
- упаривание полученной смеси досуха;
- высокотемпературная обработка сухого остатка, в результате которой происходит синтез силикатов;
- измельчение силикатной массы;
- изготовление стеклофритты из неактивных компонентов шихты;
- грануляция активной смеси;
- изготовление матриц путем отливки стеклоблоков с заданными параметрами и активностью.

Конечный стеклопродукт имеет плотность  $2.2 \text{ г/см}^3$  с удельной активностью в среднем  $9 \text{ Ки/г}$ . Процесс изготовления стеклянных матриц проводится при высокой температуре, вследствие чего часть цезия переходит в газовую фазу.

Основой для получения керамических матриц, содержащих  $^{137}\text{Cs}$  и ориентированных на изготовление сердечников ИИИ на ФГУП «ПО «Маяк», является синтетический цеолит NaA, который имеет следующий состав  $\text{Na}_{12}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$ . Технология включает следующие этапы:

- формование таблеток требуемых размеров из цеолита и глины, взятых в определенной пропорции, путем прессования;
- предварительный обжиг таблеток при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- пропитка (модификация) таблеток цезием, путем их выдержки в растворе  $^{137}\text{CsNO}_3$ ;
- промывка и сушка таблеток;
- заключительный высокотемпературный отжиг таблеток при  $1000\text{-}1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- подача таблеток на комплектацию ИИИ.

Наиболее сложной задачей при реализации данной технологии является стабилизация усадки таблеток при высокотемпературном обжиге.

Решение проблемы достигается за счет оптимизации всех компонентов, состава глины, условий формования матриц, подбором температур и т.д. Заключительный обжиг проводится с целью получения механически и химически стабильной керамики. Качество готовых керамических матриц с  $^{137}\text{Cs}$  по данной технологии зависит от многих факторов. Фазовый состав определяется свойствами используемой глины и степенью насыщения цеолита. Как правило, такая керамика состоит из поллуцита, нефелина, муллита. Доля фазы поллуцита определяет удельную активность. Установлено, что прочность керамики уменьшается при увеличении содержания  $^{137}\text{Cs}$ , но получаемые матрицы удовлетворяют требованиям ГОСТ [54]. Прочность на сжатие составляет 15 МПа, а плотность находится в пределах 1.9-2.1 г/см<sup>3</sup>.

Следует отметить, что кроме промышленно реализуемых технологий получения матриц с  $^{137}\text{Cs}$ , ориентированных на создание современных изделий ИИИ, на ФГУП «ПО «Маяк» активно ведутся работы по внедрению и адаптации других технологий, в частности, технологии варки высокоактивного ЦАФС с последующим его литьем или «теплым» прессованием в герметичные капсулы. Получаемые матрицы  $^{137}\text{Cs}$  рассматриваются как активные зоны ИИИ типа RSL 6000, 6060, 6100, аналогами которых являются источники ИГИ-Ц-36, ИГИ-Ц-42, ИГИ-Ц-34. Максимальное содержание  $^{137}\text{Cs}_2\text{O}$  до 62 масс.%, с минимальной плотностью 3.3 г/см<sup>3</sup>.

Согласно вышеописанному можно сделать вывод о том, что, несмотря на значительный перечень имеющихся технологий, которые позволяют производить матричные композиции с иммобилизованными радионуклидами, ни одна из них не является идеальным технологическим решением для их производства. Основной перечень сложностей включает высокие температуры и длительность термических процессов, сопровождающихся уносом цезия в газовой фазе и износом оборудования, трудности с точной дозировкой по удельной активности, многостадийность,

небезопасность и затратность процесса. Кроме этого, требования к качеству матричных изделий с иммобилизованными РН постоянно ужесточаются с целью повышения их безопасности. В качестве альтернативных решений, способных исключить комплекс указанных проблем, современная наука рассматривает целесообразность применения инновационных технологий, например, таких как технология искрового плазменного спекания (ИПС), возможности и преимущества которой рассмотрены в данном диссертационном исследовании далее.

#### ***1.4 ИПС Технология для получения керамических матриц с $^{137}\text{Cs}$***

Современное представление о технологии ИПС основывается на высокоскоростной консолидации дисперсных систем в плотные изделия широкого химического состава с уникальным набором физико-химических и механических характеристик. Это широкий спектр материалов различного класса и функционального назначения, которые можно классифицировать по группам согласно таблице 6.

ИПС относится к большому классу методов термообработки материалов, которые полностью или частично реализуются на основе электрических полей тока. Это класс методов консолидации дисперсных систем, при которых воздействие электрических и тепловых полей, генерируемых прикладываемым электрическим током, объединяются с механическим давлением для усиления межчастичного уплотнения. Данные методы совмещают в одной операции формование и спекание порошков в плотные керамические компакты, имеющие неоспоримые преимущества перед традиционными аналогами.

На сегодняшний день подобные методы известны как электроразрядное спекание (ЭРС), электроимпульсное спекание (ЭИС), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное прессование и др. [131].

Таблица 6 – Классификация материалов, получаемых с применением технологии ИПС [130]

Группы		Материалы
Металлы		Fe, Cu, Al, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be, Ir фактически все возможные металлы
Сплавы		WC-Ni-Fe, W-Cu, Cu30Cr, Ni-49Ti, Fe-5Mn, Ti-6Al-4V, Ti-Al-B, Al-Si-Cu-Fe
Керамики	Оксиды	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , MgO, ZnO, SnO <sub>2</sub>
	Карбиды	SiC, B <sub>4</sub> C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Нитриды	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN, CN <sub>x</sub>
	Бориды	TiB <sub>2</sub> , HfB <sub>2</sub> , LaB <sub>6</sub> , ZrB <sub>2</sub> , VB <sub>2</sub> , MgB <sub>2</sub>
	Фториды	LiF, CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>
Металлокерамики и композиты		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +SiC, BN+Fe, Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> , YSZ, (Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> )NbO <sub>3</sub> +PbTiO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GdAlO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +C, ZrO <sub>2</sub> +Ni, ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> , WC/Co+VC, WC/Co+Fe
Интерметаллические соединения		TiAl, MoSi <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuO <sub>4</sub> , Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> , Nd-Fe-B, (Bi,Sn) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , Al-Al <sub>3</sub> Ti, SiC+MgSi <sub>2</sub> , SiC+HfB <sub>2</sub> , SiC+AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +AlN
Другие материалы		Органические материалы (полиимид и т.д.)

Зарубежными аналогами выступают Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS), Field Assisted Sintering Technology (FAST), Pulse Electric Current Sintering (PECS), Plasma Assisted Sintering (PAS), Electro-consolidation, High Energy High Rate Processing (HERH), Electric Discharge Compaction (EDC) [132–134] и другие. Всего выделено более 50 подобных методов,

основными различиями которых являются характеристики электрического тока: постоянный, переменный, импульсный, частота, напряжение, плотность, и длительность импульса. Конкретизированная классификация наиболее подробно представлена Grasso в работе [133].

В рамках указанной классификации ИПС технология ориентирована на электроконсолидацию порошков под воздействием униполярного низковольтного импульсного тока (частота импульсов  $10^2$ - $10^8$  Гц, напряжение 1-50 В, плотность тока  $<1$ кА/см<sup>2</sup>, длительность импульсов и пауз между ними от 3.3 до 326.7 мс) и высокого осевого давления [133, 135]. Основная цель применения электроимпульсного тока заключается в генерации резистивного тепла (Джоулево тепло), требуемого для разогрева обрабатываемого материала. Общая резистивная теплота состоит из локального и массивного тепла. Первое формируется в областях высокой плотности тока на поверхности частиц порошка в местах их контактов и обеспечивает их соединение. Второе способствует пластической деформации при спекании. Таким образом, Джоулево тепло генерируется как внутри консолидируемого порошка (чаще для электропроводящих материалов), локально нагревая его до температур от единиц до десятков тысяч °С за доли секунд, так и на поверхности спекающей оснастки (пресс-формы, плунжера), в местах контакта с порошком (сильно выражено для диэлектриков), которое далее мгновенно передается в объем спекаемого материала [136, 137].

Механизм процесса ИПС изучается большим числом исследователей в мире, описание можно найти в работах [130, 132, 136–145]. Обоснование физического смысла ИПС (за исключением первоначально предложенного Tokita [1] и имеющего место быть, но до сих пор неподтвержденного научно) заключается в понимании роли тепловых и электрических полей, которые обеспечивают ускоренную консолидацию материала. Главным фактором спекания выделяют тепловое влияние, которое описывается диффузионными механизмами спекаемого материала в твердой и газовой фазе, с образованием мостиковых контактов между частицами. Уплотнение материала при ИПС

разогреве обеспечивается за счет зернограничной диффузии спекаемых частиц порошка, которая активизирует пороговую (дислокационную) ползучесть и пластическое течение. В отмеченных выше работах показано, что высокие скорости ИПС разогрева (около 1000 °С/мин) уменьшают вклад от процесса поверхностной диффузии частиц, минимально влияющей на уплотнение, что улучшает спекаемость порошковых систем. При этом помимо ускорения уплотнения, высокие скорости нагрева препятствуют росту зерна. Прикладываемое одноосное давление прессования обеспечивает хороший контакт между зернами и их перегруппировку, а также усиливает пластическую деформацию, сводя к минимуму объемную, поверхностную или зернограничную диффузию – уплотнение порошка достигается за короткий период при относительно низких температурах. Эффект ИПС прессования детально изучен в работах [146–150].

Электрическое поле вносит не менее важный вклад в описание механизма ИПС процесса, наряду с тепловым воздействием, обусловленным температурой, скоростью разогрева и диффузией [136–145]. Основные физические процессы, вызываемые электрическим током при ИПС обработке материалов, являются электромиграция [151], электропластичность [152], электромагнитный “пинч” эффект (эффект Пельтье) [153], пондермоторные силы [154] и др. В случае электроконсолидации ионных материалов учитываются электротранспорт [155], электрополяризация [156], корреляционный эффект [157]. Однако набор и проявление данных эффектов в условиях ИПС различно и зависит от электропроводных свойств материалов. При ИПС консолидации электропроводящих порошковых систем доминируют все процессы за исключением эффекта Пельтье, так как на границе контакта материала с пресс-формой он сводится к минимуму и возможен лишь только на начальной стадии спекания металлов, имеющих окисленную оксидную поверхность, которая активируется импульсным током, приводящим к диффузии кислородных атомов и усилению контакта между частицами. В случае полупроводников или диэлектриков роль

перколяционного эффекта выражается в меньшей степени и определяется ограниченным числом возникающих электропроводящих кластеров в материале, которые формируют путь электрического тока. Джоулево тепло формируется вдоль данных путей. Места разогрева («горячие точки») характеризуются высокой плотностью тока, где происходит локальный перегрев. При этом температура достигает средних значений всего процесса, что сказывается на формировании микроструктуры, которая и отличается от традиционных сценариев спекания, за счет, например, плавления и рекристаллизации. В пределах текущих путей уплотнение наступает намного быстрее, чем в соседних областях образца с меньшей плотностью тока. В результате температура и уплотнение усиливаются вблизи данных путей и перколяционная картина меняется [146]. Кроме этого, для непроводящих материалов ярко проявляется эффект Пельтье, возникающий в случае выделения тепла или его потере на границе раздела (контакта) двух материалов с различной электропроводностью, при условии пропускания через них электрического тока [153]. Эффект способен проявляться на границе контакта порошка диэлектрика с токопроводящей пресс-формой или плунжерами, где следует ожидать области генерации тепла и локального перегрева.

Описанные механизмы тепловых и нетепловых (электрических) эффектов являются отличительной особенностью ИПС от традиционных процессов горячей консолидации порошков, например, ГП или ГИП. В обычных методах тепло, необходимое для разогрева спекаемого порошка, сообщается извне (от индукционного или резистивного нагревателя), путем излучения и конвекцией. Скорость нагрева при ГП длительная и связана с тем, что при таком типе передачи тепла между центром и периферией (поверхностью) заготовки существует значительный градиент температур, особенно при большом объеме заготовок, исключить который возможно только многочасовой температурной выдержкой. В ИПС электричество и Джоулево тепло передается непосредственно в порошок. Так как заданная

плотность тока может быть очень большой, соответственно и скорость нагрева достигает высоких значений (до 2500 °С/мин), выше чем для ГП [158].

Установленными преимуществами ИПС перед традиционными технологиями являются: (а) низкие температуры спекания (в среднем на 300-400 °С ниже от ГП), (б) короткое время цикла спекания (минуты), (в) низкое энергопотребление (около 1/5 ГП) [1], (г) гомогенный разогрев материала, (д) контроль градиента температур, (е) отсутствие спекающих добавок и пластификаторов, (ж) спекание порошков широкого фракционного состава, (з) достижение максимальной плотности материала (до 100 % от теоретической), (и) одноступенчатое агломерирование, (к) очистка поверхности частиц под воздействием тока. В дополнение к этому, высокоскоростной разогрев обеспечивает формирование уникальных физико-химических характеристик и свойств получаемых материалов. Возможен синтез материалов с сохранением размера исходных зерен и микроструктуры, формированием различной пористости, а также достижением высокой плотности и конструкционной прочности компактов. Обеспечивается синтез метастабильных материалов с сохранением данного состояния. Достигается контроль фазовых превращений за счет исключения или инициации твердофазных химических взаимодействий при обработке материала.

Совокупность представленных преимуществ ИПС является предметом пристального внимания ученых с целью ее использования в радиохимическом производстве для создания твердотельных матриц с иммобилизованными радионуклидами, в частности с  $^{137}\text{Cs}$ . По их мнению, высокоскоростной разогрев радиоактивной шихты и короткое время ее спекания при относительно низких температурах, с образованием плотных аморфных или кристаллических компактов с заданной микроструктурой и составом, обеспечивает прочное связывание  $^{137}\text{Cs}$ , что является исключительной технологической особенностью ИПС. Это обусловлено

снижением риска уноса  $^{137}\text{Cs}$  в газовой фазе, сокращением стадий фракционирования шихты, исключением введения связующих добавок, повышением точности дозирования изделий по удельной активности, получением изделий мелкогабаритных форм и размеров, имеющих высокие эксплуатационные характеристики.

Согласно литературному анализу, приоритетными матрицами для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$ , разрабатываемыми учеными с применением ИПС технологии, являются кристаллические (керамические) материалы с физико-химическим подобием природным минералам различного состава.

Так, например, исследователи из Нижегородского госуниверситета им. Лобачевского в качестве перспективных керамических материалов с высоким содержанием ионов  $\text{Cs}^+$  разрабатывают фосфаты каркасного строения ( $\text{CsMgPO}_4$ ,  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ) структуры тридимита, коснарита и лангбейнита [2, 3], которые получают по технологии ИПС. Исследование различных аспектов устойчивости керамических и порошкообразных образцов рассматриваемых фосфатов показало, что эти материалы могут служить основой перспективных форм консолидации цезия: термическая устойчивость в области температур от  $-268$  до  $1000$  °С, без разрыва химических связей в их структурах. Высокое содержание цезия, например в  $\text{CsMgPO}_4$  до 53 масс.%, позволяет использовать данные матрицы в качестве материала активной части цезиевых источников  $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ . Плотность керамики составляет  $3.35$  г/см<sup>3</sup> (95.3 % по отношению к рентгенографической плотности), микротвердость  $H_{\mu} = 1.50\text{--}1.97$  ГПа, коэффициент трещиностойкости  $K_{Ic} = 0.45\text{--}0.52$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Скорость выщелачивания цезия из полученной керамики составила  $3 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сутки при температуре  $25$  °С [3]. Режимы получения данных фосфатных керамик по технологии ИПС конкурируют с традиционными подходами: температура спекания не превышает  $900\text{--}1050$  °С, механическая нагрузка составляет  $70$  МПа, а время спекания занимает не более 10 минут.

Группа ученых под руководством профессора А.И. Орловой успешно применила технологию ИПС для синтеза фосфатных керамических матриц на основе  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$  - структурных аналогов  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP) [4], ориентированных на объемное вращение радионуклидов, в том числе радиоцезия. Исследователями показано, что предельная температура спекания керамики для  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  составляет 1200 °С, а для  $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$  820°С, время спекания 12 и 3 минуты, соответственно. Установлено, что механическая прочность образцов зависит от скорости их охлаждения. Монолитная керамика образуется при охлаждении от 880 до 600 °С со скоростью 10°С/мин и от 600 °С до комнатной температуры со скоростью 50°С/мин. Медленное охлаждение препятствует растрескиванию керамики с достижением плотности образцов  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$  в пределах 3.17 и 3.23 г/см<sup>3</sup>, что составляет 99.1 и 99.9 % от теоретических значений (3.20 и 3.23 г/см<sup>3</sup>). Микротвердость полученных матриц  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$  составила 5.40 и 4.66 ГПа, соответственно.

Опыт вышеуказанных исследователей также включает искровой плазменный синтез и других форм матриц, содержащих цезий, таких как сложные оксиды со структурой поллуцита [5]. Их химический состав  $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$  и  $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$  смоделирован учеными с учетом принципов изо- и гетеровалентного изоморфизма катионов. Как отмечено в указанной работе, наличие во второй структуре  $\text{Ba}^{2+}$  неслучайно, это моделирует образование его нестабильного изотопа  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  при распаде  $^{137}\text{Cs}$  [7]. При оптимизации условий ИПС синтеза матриц выбраны низкие температуры 600-1000 °С, минимальное время спекания 3-4 минуты, скорость разогрева 100 °С/мин при давлении прессования 70 МПа, весь цикл процесса занимал не более 12 минут. Экспериментально измеренные значения относительной плотности ( $\rho$ ), микротвердости (HV), коэффициентов трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) полученных керамик обоих составов составляли 97 и 99 %, 2.8-2.9 и 2.8-3.4 ГПа, 0.33-0.42 и 0.2-0.3 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Важным этапом исследования явилась оценка радиационной стойкости данных керамик, которую изучали путем их облучения ионами  $^{132}\text{Xe}^{26+}$  с  $E=167$  МэВ в интервале флюенсов от  $6 \cdot 10^{10}$  до  $1 \cdot 10^{13}$   $\text{см}^{-2}$  и плотностью потока ионов  $\sim 10^9$   $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ . Результаты показали наступление аморфизации материала при флюенсах  $(1.2-1.3) \cdot 10^{12}$   $\text{см}^{-2}$ , что является следствием потери энергии ионов на ионизацию в формировании радиационных дефектов. Выявленные радиационные повреждения представляли собой аморфные латентные треки, перекрытие которых приводило к полной аморфизации приповерхностного слоя в облученных ионами ксенона керамических матрицах.

Получение высокочемких по цезию (до 50 масс.%) матриц на основе поллуцита также проводят путем ИПС консолидации природного минерального сырья, например, вспученного перлита (метастабильного аморфного алюмосиликата гидратированной формы) [106, 159]. Эффективность подхода получения керамики обусловлена низкой температурой спекания 850 °С, высокой скоростью разогрева 100 °С/мин, коротким временем выдержки 5 минут и давлением прессования 25 МПа. Плотность полученных изделий достигает 96 %, а скорость выщелачивания составляет  $0.5 \cdot 10^{-3} - 1.5 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·сутки.

Отдельного внимания заслуживает способ реакционного ИПС спекания керамических материалов типа Синрок, в виде модельных систем отвержденных РАО, рассмотренный в работах [6, 160–162]. Исследователями предлагается применение технологии ИПС для спекания реакционной смеси на основе различных оксидов и карбонатов металлов в определенных стехиометрических соотношениях, при взаимодействии которых в неравновесных условиях плазменной обработки, образуются керамические Синрок системы полифазного состава: голландит ( $\text{Ba}_x\text{Cs}_y\text{Al}_{2x+y}\text{Ti}_{8-2x+y}\text{O}_{16}$ ), цирконолит ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) и перовскит/пирохлорит ( $\text{CaTiO}_3/\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где А и В различные +3 и +4 катионы металлов). Перспективность матрицы заключается в возможности ее ориентации на вмещение смешанного

радионуклидного состава. При этом авторами в работе дается экспериментальное обоснование о том, что фазы цирконолита и перовскита/пирохлора включают большинство актинидов, в то время как  $\text{Cs}^+$  иммобилизуется и распределяется предпочтительно в фазе голландита. Преимущество ИПС процесса в реакционном синтезе Синрок исследователи обосновывают в сравнении с процессом сплавления аналогичных систем, где ключевым достоинством выделяют режимы ИПС (температура 1000 °С, скорость нагрева 100 °С /мин, давление 54 МПа, время выдержки 3 минуты). Кроме этого, отмечено различие в микроструктуре получаемых керамических матриц, где образцы ИПС процесса имели мелкозернистую дисперсную фазу (<1 мкм), а образцы сплавления характеризовались более крупными зёрнами (10-20 мкм). Плотность матриц составила относительно высокие значения 4.64 г/см<sup>3</sup> (для ИПС) и 4.07 г/см<sup>3</sup> (для сплавления). Содержание цезия в виде  $\text{Cs}_2\text{O}$  в фазе голландита достигалось 12 масс.%.

Перечень авторских исследований по изучению ИПС технологии применительно к синтезу матриц, пригодных для вмещения  $^{137}\text{Cs}$ , в литературе ограничивается только незначительным числом вышеописанных работ, за исключением результатов, подготовленных и опубликованных в рамках выполнения данного диссертационного исследования. При этом качество получаемых матриц действительно отвечает высоким требованиям и соответствует российским и международным стандартам. Низкие температуры спекания и короткое время цикла позволяют снизить вероятность уноса радиоактивного компонента в газовой фазе, а также ускорить процесс формирования химически и механически стабильной керамической основы с прочным связыванием  $^{137}\text{Cs}$ .

## **Выводы к главе 1**

По результатам проведенного литературного обзора выявлено, что широкий спектр свойств  $^{137}\text{Cs}$  определяет его использование в современных

радиационных технологиях в качестве основы в конструкциях ИИИ, РИТЕГов, радиофармпрепаратов и других различных устройств. Ключевым требованием к производству и использованию такой продукции на основе  $^{137}\text{Cs}$  является ее высокая радиационная безопасность, то есть минимальные риски выноса радионуклида в окружающую среду. Указанное требование достигается путем создания современных материалов (консервирующих матриц), обеспечивающих прочную иммобилизацию  $^{137}\text{Cs}$  в своем объеме за счет наличия сложного набора физико-химических, механических и радиационных характеристик. Определено, что оптимальная иммобилизация достигается в случае сопоставления характеристик и свойств самой матрицы, материала из которого она изготавливается и иммобилизованным в нее радионуклидом. В качестве основных типов твердотельных матриц для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  современная наука и промышленность (опыт ФГУП «ПО Маяк») предлагают стекло, стеклокерамику и керамику широкого химического состава. В литературе отмечено, что все типы матриц имеют достоинства и недостатки, при этом каждый из типов по своему привлекателен в части промышленного производства и практического применения. Качество, простота и доступность изготовления любой матрицы напрямую определяется выбранной технологией ее производства. Указано, что ни одна из традиционных технологий не является идеальной, так как сопровождается жесткими технологическими режимами, которые усложняют производственный процесс и снижают качество получаемых изделий. В этой связи применение инновационной технологии ИПС для получения матриц с  $^{137}\text{Cs}$  с высокими эксплуатационными характеристиками представляется перспективным технологическим решением. Анализ литературы показал, что общей особенностью научных работ, охватывающих ИПС синтез рассматриваемых матриц, является экспериментальное доказательство того, что высокоскоростная электрофизическая консолидация обеспечивает повышение химической и механической стабильности изделия, за счет чего усиливается иммобилизационный барьер для  $^{137}\text{Cs}$ . При этом отмечено, что

технологические режимы ИПС процесса являются экологически и экономически привлекательными. В этой связи развитие фундаментальных основ ИПС синтеза новых цезий-керамостойких систем, а также прикладных решений по применению таких матриц и адаптации данной технологии в промышленности является актуальной и целесообразной задачей для современной науки.

## ГЛАВА 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1 Материалы

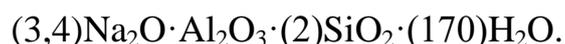
В качестве исходного алюмосиликатного сырья для получения плотных керамических и стеклокерамических матриц использовали порошки цеолитов различного типа:

а) природные цеолиты различных месторождений на территории Российской Федерации “Чугуевский” (Приморский край), “Ягодинский” (Камчатский край), “Лютога” (Сахалинская область), Украины “Сокирницкий” (Закарпатская область), а также Республики Болгария “Бели Баир”, смешанного минерального состава фаз (клиноптилолит, морденит, гейландит), с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [163].

б) искусственные цеолиты, коммерческих марок NaA (производитель ООО «РомЛаб», Москва, ТУ 2163-002-21742510-2004), NaX-БКО (производитель РеалСорб<sup>TM</sup>, Ярославль, ТУ 2163-004-21742510-2004), NaY (KNT Group, Башкортостан, ТУ 2163-003-15285215-2006), различного соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 1 до 6.0).

в) синтетический цеолит типа NaA с точным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  и  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4$ , полученный гидротермальным синтезом.

Методика получения синтетического цеолита типа NaA заключалась в кристаллизации алюмокремнегеля (гидрогеля) следующего химического состава:



Гидрогель, необходимый для кристаллизации цеолита типа NaA, готовили смешением щелочного раствора алюмината натрия с раствором жидкого стекла по следующей схеме: к 58.7 мл дистиллированной воды поочередно порциями приливали 2.06 М раствора метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) и 0.28 М раствор алюмината натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ) в объемном

соотношении 1:3.65. Полученный гидрогель интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. Кристаллизацию полученного гидрогеля проводили гидротермальным способом в реакторе объемом 1000 мл при температуре 150 °С и выдержкой 24 часа. Образующийся осадок мелкокристаллического порошка цеолита отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили 4 часа при 90 °С на воздухе.

## ***2.2 Методика адсорбционного насыщения порошков цеолитов ионами цезия***

Порошки цеолитов партиями по 10 г помещали в колбы с раствором хлорида цезия (CsCl), с содержанием по основному металлу 5 г/л, и перемешивали 24 часа на шейкере при комнатной температуре для достижения максимального сорбционного насыщения. Далее порошки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °С, до полного удаления избыточной влаги. Концентрацию адсорбированных ионов цезия определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии по его остаточному содержанию в растворе после выемки порошка, а также рентгенофлуоресцентным анализом по его количественному содержанию на поверхности порошка.

## ***2.3 Методика получения керамических матриц, содержащих цезий, по технологии ИПС***

Синтез керамических и стеклокерамических матриц проводили методом ИПС, путем консолидации порошков цеолитов на установке SPS-515S фирмы “Dr.Sinter·LAB™” (Япония), согласно общему подходу (рисунок 2): 3 г порошка цеолита фракцией 100-500 мкм помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10.5 или 15.5 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру ( $10^{-5}$

атм), затем спекали. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, с периодичностью 12 импульсов / 2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39.6 мс и пауза 6.6 мс. Температуру ИПС процесса контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения 650 °С), сфокусированного на отверстие, расположенного на середине плоскости внешней стенке пресс-формы глубиной 5.5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр 10.3 и 15.3 мм, высота 4-10 мм (в зависимости от типа пресс-формы и режимов спекания).

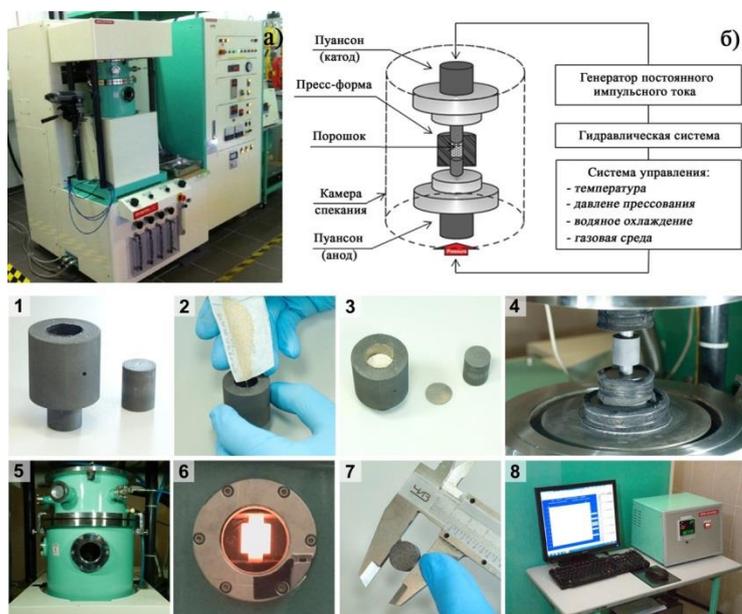


Рисунок 2 – Общий вид установки SPS-515S “Dr.Sinter·LAB™” (а) и схема ИПС процесса (б). Стадии ИПС получения образцов матриц: (1-3) - засыпка, упаковка порошка в пресс-форму, (4) - подпрессовка порошка и установка пресс-формы в камеру спекания, (5) - вакуумирование, (6)-спекание, (7) - выемка полученного образца керамики, (8) - программная обработка режимов спекания.

### 2.3.1 Режимы ИПС консолидации природных цеолитов

ИПС консолидацию порошков природных цеолитов проводили при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650 °С и выше (рабочая область пирометра) – 90 °С/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации для различных образцов составляло 21.5, 24.5, 36.8 и 48.1 МПа, которое в каждом отдельном случае было постоянным в течение всего процесса.



Рисунок 3 – Общий вид образцов матриц, полученных ИПС консолидацией порошков цеолита “Чугуевский” при температурах от 700 до 1100 °С (слева направо шаг 100 °С), содержание цезия ~13.5 масс.%

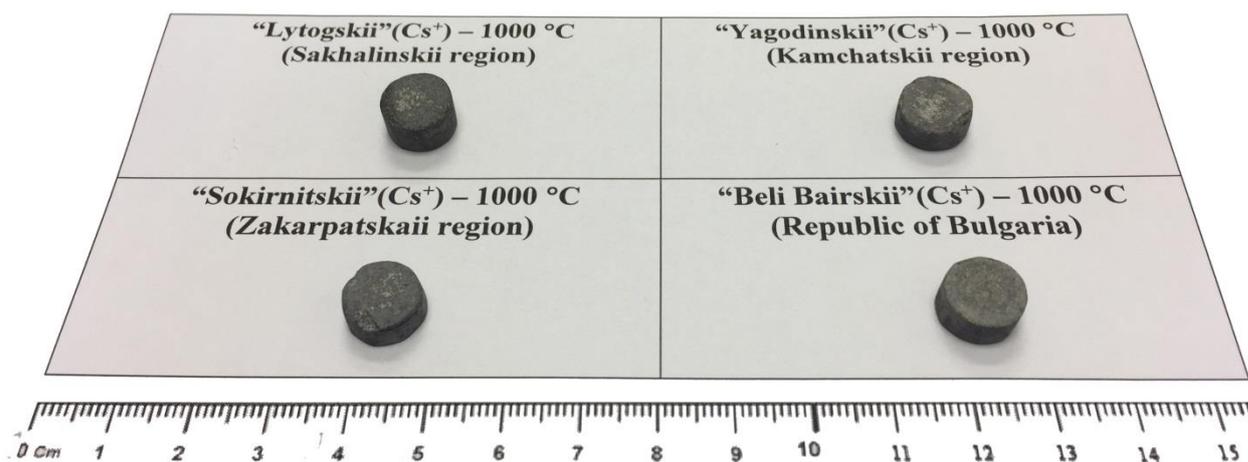


Рисунок 4 – Общий вид образцов матриц, полученных ИПС консолидацией порошков природных цеолитов различных месторождений, при температуре 1000 °С, содержание цезия 13.5-20.8 масс.%

### 2.3.2 Режимы ИПС консолидации искусственных цеолитов

ИПС консолидацию порошков искусственных цеолитов (коммерческие марки NaA, NaX, NaY) проводили при температурах 700, 750, 800, 850 и 900 °С, в зависимости от типа спекаемого цеолита, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650°С и выше (рабочая область пирометра) – 90 °С/мин. Образцы выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования составило 57.3 МПа, которое было постоянным в течение всего процесса разогрева и выдержки образца.

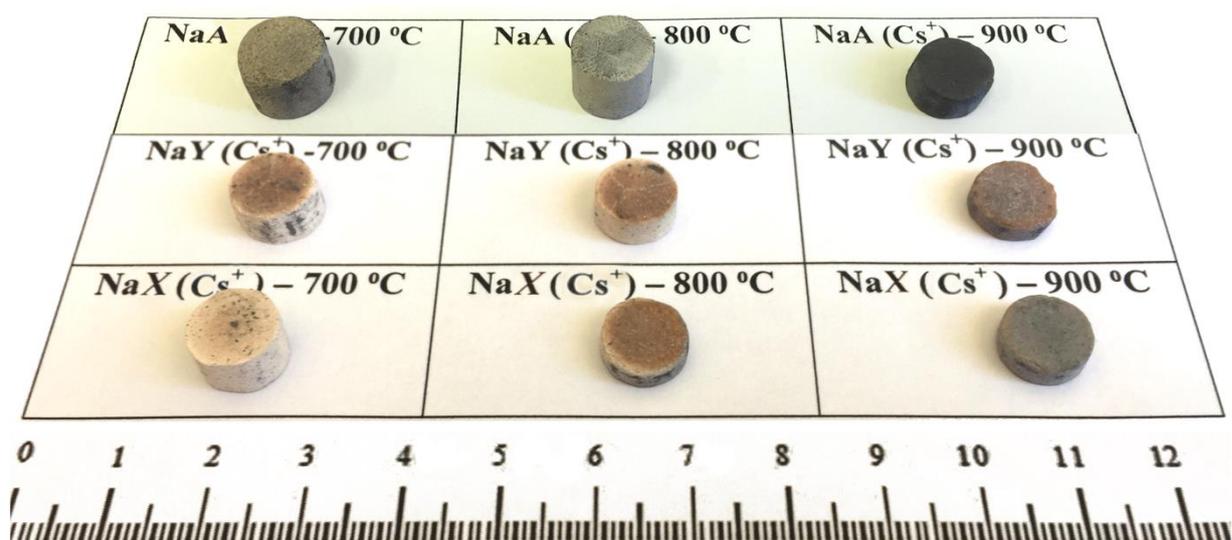


Рисунок 5 – Общий вид образцов матриц, полученных ИПС консолидацией порошков коммерческих цеолитов при температурах 700-900 °С, содержание цезия ~22.2 масс.%

### 2.3.3 Режимы ИПС консолидации направленно синтезированного цеолита

ИПС консолидацию порошка (размер частиц не более 5 мкм) синтезированного цеолита по типу NaA ((3,4)Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(2)SiO<sub>2</sub>·(170)H<sub>2</sub>O),

полученного гидротермальным методом, проводили при температурах 800, 900 и 1000 °С, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650 °С и выше (рабочая область пирометра) – 90 °С/мин. Образцы выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования составило 57.3 МПа, которое было постоянным в течении всего процесса разогрева и выдержки образца.

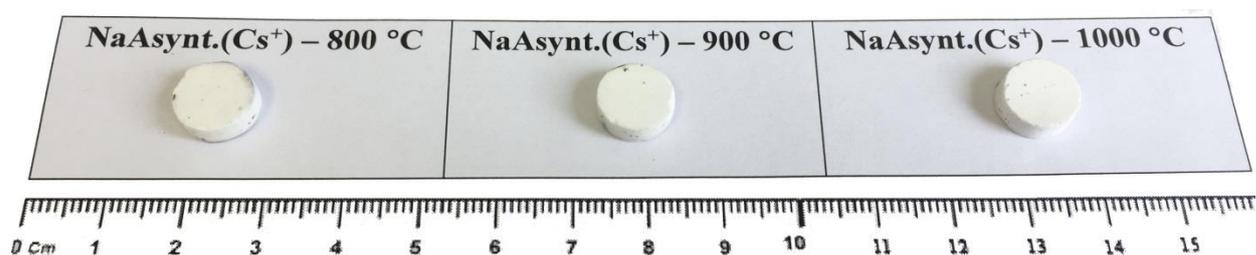


Рисунок 6 – Общий вид образцов матриц, полученных ИПС консолидацией порошка синтетического цеолита по типу NaA, при различных температурах от 800-1000 °С, содержание цезия ~24.3 масс.%

#### ***2.4 Определение гидrolитической устойчивости матриц, содержащих цезий***

Гидролитическую устойчивость керамических матриц оценивали по скорости выщелачивания ионов цезия при длительном контакте с дистиллированной водой, согласно ГОСТ Р 52126-2003 [168]. Определение концентрации десорбируемых ионов цезия из матриц в раствор проводили на 1, 3, 5, 7, 14, 30 сутки с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Обработку результатов испытаний проводили по формуле:

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

где  $m_n^i$  – масса, г, элемента  $i$ , выщелоченного за  $n$ -ый интервал времени испытания  $t_n$ , сутки,  $M_0^i$  – массовая концентрация, г/г, элемента  $i$  в матрице,  $S$  – площадь открытой геометрической поверхности образца,  $\text{см}^2$ .

## 2.5 Методы исследования

Идентификацию фаз, полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА)  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны ( $\lambda$ ) 1,5418 Å, диапазон углов съемки 5-90°, шаг сканирования 0,02°, скорость регистрации спектров – 5 °/мин. на многоцелевом рентгеновском дифрактометре “D8 Advance Bruker AXS” (Германия).

Оценка изменений в локальном окружении ионов цезия в результате консолидации при различных температурах порошка цеолита проводилась с использованием твердотельного  $^{133}\text{Cs}$  MAS ЯМР, спектры регистрировали на приборе Bruker Avance AV-300 с использованием 7-миллиметрового зонда и частоты вращения образца 7 кГц. В качестве эталона химического сдвига использовали 1М водный раствор CsCl.

Удельную поверхность определяли для исходных порошков цеолитов (фракцией 50-100 мкм), а также механически измельченных фрагментов их консолидированных форм (средний размер 500-1000 мкм). Исследование пористой структуры проводили методом низкотемпературной (77 К) сорбции газа (азот, аргон, криптон). Дегазацию проводили в течении 24 часов до полного удаления влаги в цеолите в диапазоне 120-350 °С на приборах ASAP 2020 MP фирмы “Micromeritics GmbH” (США) и Autosorb IQ фирмы “Quantochrome” (США), математический расчет физадсорбции проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [164].

Механическую прочность на сжатие для образцов цилиндрической формы диаметром 10.3 и 15.3 мм, высотой 4-7 мм определяли на разрывных машинах Autograph AG-X plus 50 и 100 кН “Shimadzu” (Япония), со скоростью нагрузки 0.5 мм/мин. Погрешность измерения нагрузки при прямом ходе (нагружении) от измеряемой нагрузки диапазона измерения не более  $\pm 1$  %.

Измерение удельной плотности проводили методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer<sup>TM</sup> “OHAUS Corporation” (США).

Изображения структуры исследуемых материалов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Carl Zeiss CrossBeam 1540 XB (Германия), при ускоряющем напряжении 1–5 кВ и токе пучка  $I \approx 100$  пА. Устройство снабжено внутриобъективным детектором рассеянного света с обратным рассеянием, который позволяет получать изображение без вклада вторичных электронов, кроме того, этот детектор помогает достичь четкого контрастного состава и избежать эффектов зарядки изолятора (керамики).

Определение концентрации ионов цезия в растворе проводили на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) SOLAAR M6 “Thermo” (США) с дейтериевым корректором фона “Quadline” в пламенном режиме. Прибор имеет шестиламповую вращающуюся турель, дейтериевую лампу, систему для работы в пламени с универсальной горелкой для всех типов пламени, тефлоновый распылитель. Автоматический монохроматор с дифракционной решеткой и полной температурной компенсацией обеспечивает работу спектрометра в диапазоне 180–900 нм.

Содержание цезия в твердой фазе определяли энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным (РФС) анализом на спектрометре EDX-800HS “Shimadzu” (Япония), (Rh-анод, напряжение на трубке – 50 кВ, анодный ток – 100 мкА, время экспозиции – 100 с, давление – 30 Па, диаметр облучаемой зоны – 10 мм). Обработку полученных спектров проводили с помощью оригинального программного обеспечения спектрометра.

Элементный анализ твердых матриц, включая определение цезия в их составе, проводили энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС), базирующийся на анализе энергии (длины волны) эмиссии и интенсивности её рентгеновского спектра (вариант рентгеноспектрального анализа), с использованием приставки ЭДС “Bruker” (Германия) в системе электронного микроскопа “Hitachi” TM-3000 (Япония).

## ГЛАВА 3

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИПС ЦЕОЛИТОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ

#### *3.1 Особенность дисперсных цеолитов как сырья для иммобилизации цезия в твердотельные матрицы*

Определяющими факторами использования алюмосиликатного сырья, в виде цеолитов природного и синтетического типов, для создания плотных матриц, способных прочно удерживать радиоцезий в своем объеме, являются:

а) селективность сорбции по отношению к  $^{137}\text{Cs}$ .

Селективное извлечение ионов указанного металла из растворов цеолитами протекает в основном по ионообменному механизму, в момент их обмена на катионы щелочных или щелочноземельных металлов, входящих в состав цеолитов, но не связанных с определенным местом в кристаллической решетке (ионно-ситовый эффект). Кроме этого реализуется адсорбция катионов в случае их захвата структурированной решеткой цеолита из раствора (молекулярно-ситовый эффект). В обоих случаях проникновение обменных/сорбируемых катионов осуществляется через окна. Наличие обменных катионов в цеолитах обусловлено их способностью компенсировать избыточную отрицательную валентность в силикатной решетке, вызванную частичным замещением атомов четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий. Селективность цеолитов по отношению к тому или иному иону металла определяется: особенностью структуры (размер входных окон и каналов); мест локализации и распределению обменных катионов металлов; электронным зарядом узловых атомов решетки в местах локализации обменных катионов; содержанием обменных катионов (одновалентных для цезия); химическим составом (соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , другими словами  $\text{Si}/\text{Al}$ ). Однако следует

учитывать, что не все обменные центры в цеолите могут быть доступны для свободной диффузии и, соответственно, к обмену.

В виду большого различия указанного набора характеристик и свойств природных и синтетических цеолитов они проявляют различную эффективность сорбции цезия и других металлов. Природные цеолиты преимущественно состоят из минеральных фаз (более 40 видов) постоянного химического состава и структуры, что ограничивает их функциональные возможности в сорбции. Предпочтительным для радиохимии природным минералом является клиноптилолит, относящийся к группе гейландита и доказавший свое преимущество в сорбции цезия и стронция [165–167, 169 – 171]. Согласно этому, в настоящей работе для исследования был выбран ряд природных цеолитов различных месторождений, состоящих преимущественно из минералов гейландита, морденита, клиноптилолита, со средним соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  5.3 (таблица 7) и средним размером входных окон 4-9 Å.

Альтернативой природным цеолитам, за исключением ценовых характеристик, выступают синтетические (искусственные) цеолиты – полигидраты алюмосиликатов, состав которых может быть выражен общей формулой  $(R'_2R)\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $R'$  - одновалентный катион ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ),  $R$ - двухвалентный катион ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др.) [172]. Ключевым преимуществом перед природными формами является возможность направленного синтеза цеолитов с заданным химическим составом (фазовое соотношение) и структурой кристаллической решетки (размер входных окон и каналов). Такой подход обеспечивает повышение селективности ионного обмена и количества вмещаемого катиона. Согласно этим параметрам выделяют три наиболее распространённых типа синтетических цеолитов, которые исследованы в данной работе и представлены в таблице 8.

Таблица 7 – Перечень и характеристики природных цеолитов

*Тип цеолита	<b>Ч</b>	<b>Л</b>	<b>Я</b>	<b>С</b>	<b>Б</b>
**Состав	М, Г, К	М, Г, К	М, К, Г	К, М, Г	К, М, Г
Содержание минералов, %	70-80	60-70	60	40-80	75-90
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1.91	1.85	1.93	1.43	1.68
Катионообменная емкость, мг-экв / 100г	45.98	91.02	61.71	51.51	49.85
<b>Химический состав, %</b>					
SiO <sub>2</sub>	69.43	65.75	67.78	68.02	65.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.08	12.00	12.73	13.04	12.01
CaO	2.69	2.16	1.39	2.71	3.31
MgO	0.49	1.23	0.39	0.53	1.48
Na <sub>2</sub> O	0.78	1.75	2.13	1.57	1.39
K <sub>2</sub> O	3.22	2.13	3.90	2.64	1.00
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	5.4	5.3	5.2	5.4

Примечание:

\*Тип цеолита: Ч - “Чугуевский”; Л - “Лютога”, Я - “Ягодинский”, С - “Сокирницкий”, Б - “Бели Баир”.

\*\*Состав по данным РФА: М - морденит, Г - гейландит, К - клиноптилолит.

Таблица 8 – Основные группы синтетических (искусственных) цеолитов [173]

Тип цеолита (Na-форма)	Химическая формула	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Эффективный диаметр «окна»
NaA	Na <sub>12</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ] 27H <sub>2</sub> O	1-2	4 Å
NaX (фожазит)	Na <sub>n</sub> [Al <sub>n</sub> Si <sub>106</sub> O <sub>384</sub> ] 260H <sub>2</sub> O (87 > n > 83)	2.2-3.3	9 Å
NaY	Na <sub>n</sub> [Al <sub>n</sub> Si <sub>192-n</sub> O <sub>384</sub> ] 260H <sub>2</sub> O (75 > n > 56)	3.1-6	9 Å

Цеолиты указанных типов различаются между собой структурой и размером окон, эффективный диаметр которых зависит от характеристик обменного катиона (таблица 8). Цеолиты NaX и NaY имеют идентичную

кристаллическую структуру типа фозажита, но различный химический состав.

По результатам анализа низкотемпературной сорбции газов (азота, аргона, криптона) определены значения удельной поверхности ( $S_{уд.}$ ) для искусственных цеолитов (таблица 9). Установлено влияние адсорбированных ионов цезия на пористость цеолитов NaX и NaY из-за искажения их кристаллической решетки при ионно-обменной сорбции. В таблице 9 показано, что для насыщенных цезием порошков цеолитов при дегазации в пределах 110°C наблюдается незначительное повышение значений  $S_{уд.}$ , что связано с частичной гидратацией цеолитов в ходе их насыщения. Дегазация исследуемых порошков при 350°C способствует их дегидратации, что значительно повышает  $S_{уд.}$ . ИПС консолидация нарушает структурную пористость исходных порошков, вплоть до образования монолитных непористых керамических и стеклокерамических образцов. Определено, что наличие цезия в спекаемом материале позволяет частично сохранить структурный объем для низкотемпературных образцов.

Таблица 9 – Удельная поверхность ( $S_{уд.}$ , м<sup>2</sup>/г) порошков искусственных цеолитов, их насыщенных цезием форм и образцов матриц полученных по технологии ИПС при различных температурах

Образец	Исходный порошок			ИПС матрицы		
	N <sub>2</sub>		Ar	Ar (или Kr)		
	110 °C	350 °C	350 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NaA	2.63	2.35	5.45	0.51(Kr)	0.2 (Kr)	<0.05(Kr)
NaA(Cs <sup>+</sup> )	2.17	2.27	4.66	1.66(Kr)	1.09(Kr)	<0.05(Kr)
NaX	438	412	469	1.8	0.34	0.22
NaX(Cs <sup>+</sup> )	455	386	389	46.9	0.41	0.3
NaY	339	550	521	1.00	1.85	1.37
NaY(Cs <sup>+</sup> )	417	424	412	107.6	1.24	1.08

Сорбция цезия исследуемыми цеолитами протекает по описанному выше механизму и зависит от указанных параметров, а также от их химического состава (сорбция выше всего при низком соотношении SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), от природы обменного катиона, его размера и степени его

гидратации. При оценке сорбции радионуклидов с использованием синтетических цеолитов следует учитывать их способность к декатионированию в очищаемых растворах, что влияет на стабильность и физико-химические свойства растворенных изотопов [173].

б) высокая химическая, механическая, достаточная термическая и радиационная устойчивость цеолитов. Последнее особенно важно в случае иммобилизации в их объем и объем получаемых на их основе матриц таких теплогенерирующих радионуклидов, как  $^{137}\text{Cs}$ . В ряде исследований доказано, что адсорбционные свойства цеолитов, а также их способность химического связывания ионов металлов, не меняется после их гамма-облучения [174]. Цеолиты не испытывают структурных изменений и не меняют ионообменных свойств при достаточно высоких экспозиционных дозах облучения [174–176].

в) различная способность конкретных типов цеолитов к частичному или полному остекловыванию при высокой термообработке или формированию кристаллической керамики со структурой, подобной природным минералам, содержащим цезий, что обеспечивает надежную фиксацию радионуклидов в объеме образованных компактов [79–81].

### ***3.2 ИПС консолидация и свойства матриц на основе цеолитов***

В работе по технологии ИПС успешно получены плотные керамические матрицы с иммобилизованным цезием. Высокое качество матриц достигалось при оптимальных режимах спекания, которые установлены при изучении динамики уплотнения (усадки), изучении особенностей образования и изменения фазового состава и формировании структуры исходных цеолитов и получаемых матриц при ИПС разогреве, включая определение физико-механических характеристики и гидролитическую устойчивость образцов.

### 3.2.1 Матрицы на основе природных цеолитов

В ходе исследования установлено, что максимальный процент сорбции цезия из водных растворов в отсутствие конкурирующих ионов у природных цеолитов различен (таблица 10), что обуславливается механизмом сорбции, описанным в п. 3.1.

Таблица 10 – Перечень и характеристики образцов матриц, содержащих цезий, полученных ИПС консолидацией природных цеолитов

Образец	Типс, °С	ω <sub>Cs</sub> , масс. %		σ <sub>сж.</sub> , МПа	ρ <sub>эксп.</sub> , г/см <sup>3</sup>	R <sub>Cs</sub> , г/см <sup>2</sup> ·сутки
		ААС	РФС			
Чугуевский(Cs <sup>+</sup> )	1000	13.5	12.4	477	2.429	1.50·10 <sup>-4</sup> –5.95·10 <sup>-5</sup>
Лютюга(Cs <sup>+</sup> )	1000	18.1	19.1	102	2.448	5.58·10 <sup>-5</sup> –3.49·10 <sup>-6</sup>
Сахалинский(Cs <sup>+</sup> )	1000	16.8	17.2	390	2.470	2.11·10 <sup>-5</sup> –2.85·10 <sup>-6</sup>
Ягодинский(Cs <sup>+</sup> )	1000	20.8	19.5	45	2.422	2.73·10 <sup>-4</sup> –6.52·10 <sup>-6</sup>
Сокирницкий(Cs <sup>+</sup> )	1000	18.9	17.7	146	2.581	8.58·10 <sup>-6</sup> –1.01·10 <sup>-6</sup>
Бели Баир(Cs <sup>+</sup> )	1000	17.9	18.0	120	2.363	2.22·10 <sup>-4</sup> –2.33·10 <sup>-6</sup>

Примечание: ω<sub>Cs</sub>- массовая доля цезия в исходном порошке после его насыщения, определенная по данным атомно-абсорбционного анализа (ААС) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС); σ<sub>сж.</sub>- предел прочности при сжатии; ρ<sub>эксп.</sub>- экспериментальная плотность; R<sub>Cs</sub>- скорость выщелачивания цезия.

Исследование процесса консолидации и, соответственно, установление механизма спекания порошков цеолитов по технологии ИПС, изучали по параметрам их уплотнения (усадки), включая динамику уплотнения и ее величины в зависимости от различной температуры и давления прессования процесса.

Согласно дилатометрическим зависимостям на рисунке 7, отражающих динамику уплотнения природного цеолита “Чугуевский” при различных температурах, установлено, что порошок уплотняется в два этапа (А и Б, рисунок 7). Стадия А относится к первой (начальной) стадии незначительного уплотнения порошка, которое возникает на 2.5 минуте процесса в диапазоне температур 700-750 °С (рисунок 7). Значительное уплотнение порошка происходит на стадии Б и соответствует 5 минуте процесса разогрева при температуре от 850 °С (рисунок 7).

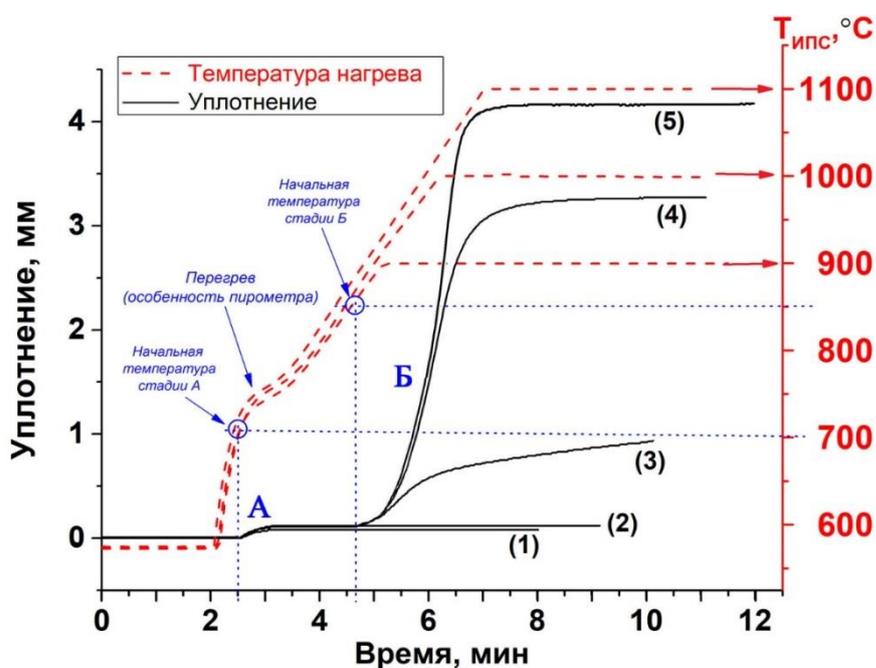


Рисунок 7 – Динамика уплотнения порошка цеолита “Чугуевский”, содержащего цезий (~13.5 масс.%), при различных температурах ИПС: (1)- 700 °C; (2)- 800 °C; (3)- 900 °C; (4)-1000 °C; (5)- 1100 °C и постоянном давлении прессования 24.5 МПа

Кривые скорости уплотнения подтверждают двухстадийный характер процесса усадки рассматриваемого порошка (рисунок 8). В этом случае механизм консолидации имеет следующее объяснение, где на первой стадии А уплотнение достигается за счет механической деформации, перегруппировки и упаковки частиц друг относительно друга. Длительность стадии составляет не более 1 минуты и определяется временем нагнетания максимального давления прессования на порошок, что занимает 3 минуты от начала процесса, которое в последующем остается постоянным (рисунок 8). Стадия Б соответствует уплотнению, вызванному термическим воздействием, в ходе которого происходит сначала локальный разогрев, пластическая деформация и зернограничная диффузия на границах контактов частиц и, далее, возникает объемная пластическая деформация и вязкое течение всей системы. Данные твердофазные процессы вносят основной вклад в уплотнение спекаемого материала и подтверждаются механизмами

классического спекания [177, 178] а также активно изучаемым механизмом ИПС консолидации различных материалов [179, 180]. Также, согласно указанным и известным литературным данным, следует отметить, что основным отличием механизма консолидации порошков по технологии ИПС от традиционных методов является более низкие температуры спекания. Это обусловлено тем, что вышеуказанные эффекты консолидации на стадии Б возникают быстрее из-за специфики разогрева порошка импульсным током, что позволяет достигать аномально высоких температур на поверхности частиц в микрообластях, вплоть до состояния плазмы [137, 156]. Отсутствие максимумов Б на кривых скоростей уплотнения для образцов, полученных при 700 и 800 °С, связано с отсутствием вышеописанных эффектов спекания, которые требуют более высоких температур (от 850 °С и выше) консолидации. Также, для образца, полученного при нагревании до 900 °С видно, что скорость уплотнения после стадии Б не равна 0, что обусловлено тем, что уплотнение порошка не закончилось при данной температуре, так как спекание прошло не полностью и после выдержки при данной температуре процесс уплотнения продолжался, но уже с минимальной скоростью.

Повышение температуры приводит к интенсивному росту величины уплотнения (усадки по высоте) порошка цеолита (рисунок 9), материал активно спекается.

Изучен процесс консолидации порошков природных цеолитов по технологии ИПС в условиях постоянной температуры и различном давлении прессования. На примере цеолита “Чугуевский” установлено, что динамика уплотнения порошка имеет несколько стадий (рисунки 10 и 11), аналогично выше рассмотренным результатам (рисунки 7 и 8). В дополнение к уже установленным стадиям А и Б уплотнения порошка, вызванных механическим и, соответственно, термическим воздействиями, в данном эксперименте выявлено, что при более высоких давлениях (36.8 и 48.1 МПа)

на начальной стадии процесса (на первой минуте) происходит дополнительное механическое уплотнение стадия А\* (рисунок 10 и 11).

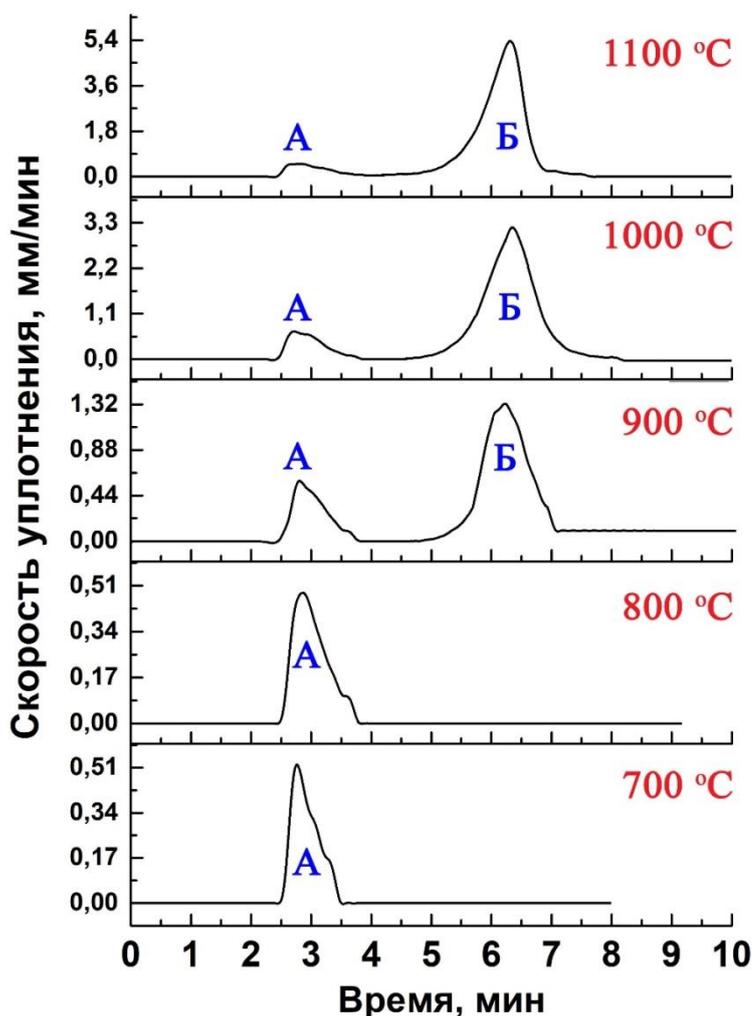


Рисунок 8 – Скорость уплотнения порошка цеолита “Чугуевский”, содержащего цезий (~13.5 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 24.5 МПа

При этом процессы механической деформации, перегруппировки и упаковки частиц порошка протекают интенсивней. В частности, величина уплотнения (кривая 4, рисунок 10) и скорость уплотнения порошка цеолита на стадии А\* значительно выше, чем при более низких нагрузках (рисунок 11). Характер кривых, отражающих динамику уплотнения при последующем разогреве для всех величин давления идентичен: начало стадии механической упаковки частиц (стадия А) соответствует 700-750 °С, а начало

протекания основных твердофазных процессы спекания наблюдается при 850 °С и выше (рисунок 10). Согласно кривым скорости уплотнения, при повышении давления прессования начальное время протекания указанных стадий А и Б изменяется незначительно (рисунок 11).

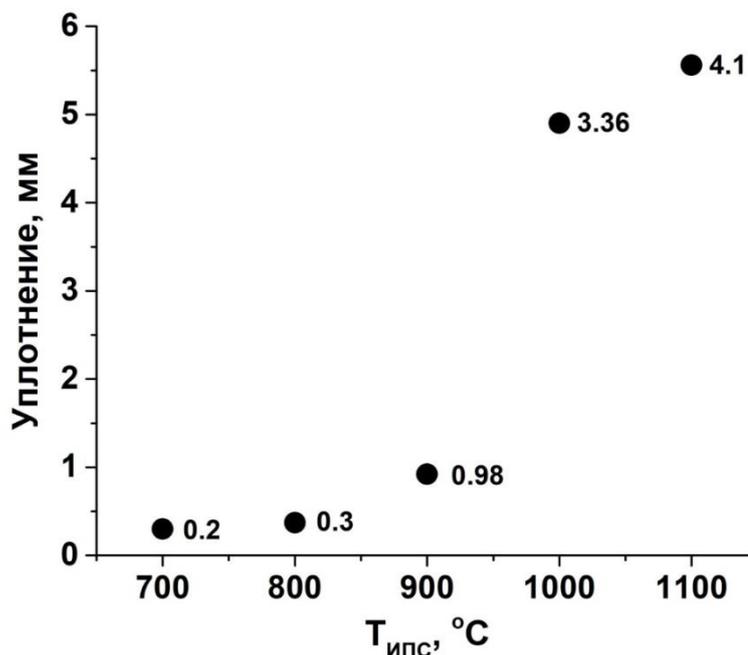


Рисунок 9 - Величина уплотнения (усадка) порошка цеолита “Чугуевский”, содержащего цезий (~13.5 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 24.5 МПа

Как и в выше рассмотренном случае (рисунок 8), скорость уплотнения образцов после стадии Б не равна 0 (рисунок 11). Это обусловлено тем, что при данной температуре (900 °С) указанные твердофазные процессы (локальная и объемная пластическая деформация и зернограничная диффузия), возникающие при термоконсолидации порошка, не завершились полностью и в ходе температурной выдержки образца процесс уплотнения продолжался с минимальной скоростью.

На рисунке 12 показано, что величина уплотнения (усадка по высоте) порошка цеолита прямо пропорциональна прикладываемому давлению прессования в условиях ИПС консолидации.

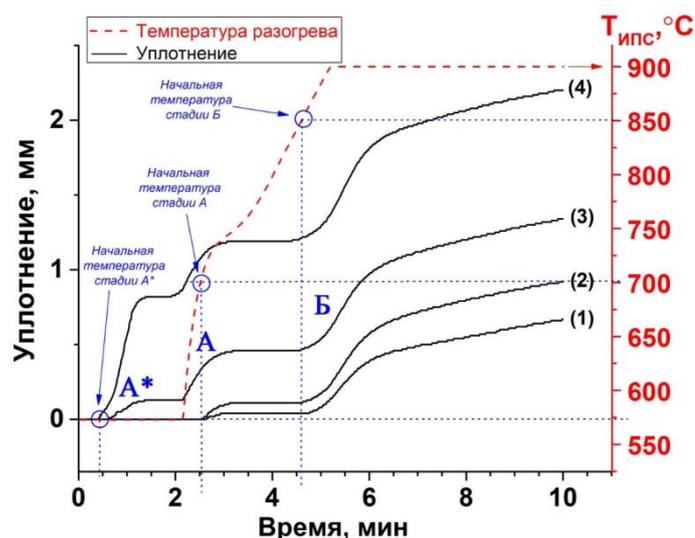


Рисунок 10 – Динамика уплотнения порошка цеолита “Чугуевский”, содержащего цезий (~13.5 масс.%), при одинаковой температуре ИПС консолидации 900 °C и различном давлении прессования, МПа: (1)- 21.5; (2)- 24.5; (3)- 36.8; (4)- 48.1

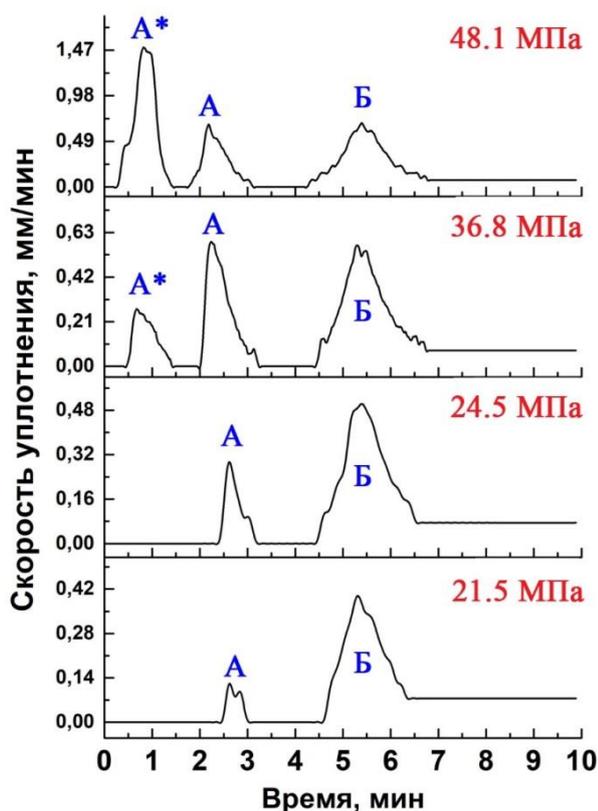


Рисунок 11 – Скорость уплотнения порошка цеолита “Чугуевский”, содержащего цезий (~13.5 масс.%), при одинаковой температуре ИПС консолидации 900 °C и различном давлении прессования

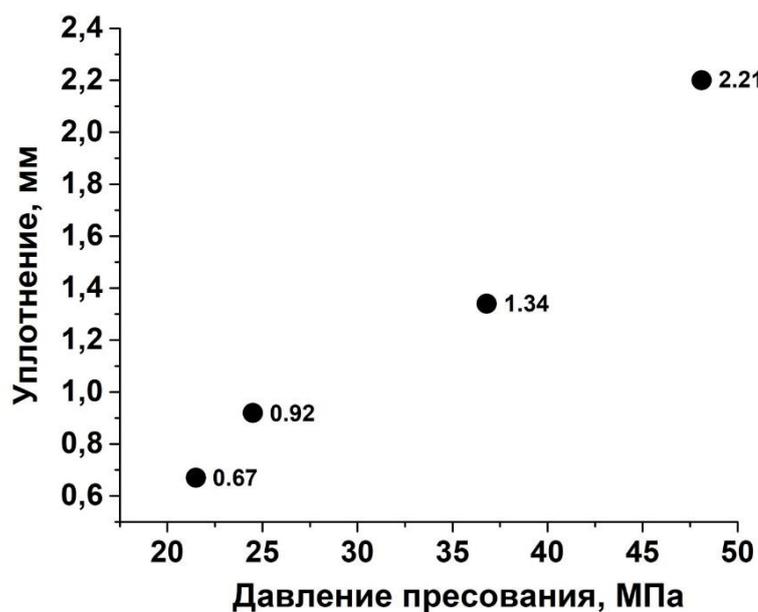


Рисунок 12 - Величина уплотнения порошка цеолита “Чугуевский”, содержащего цезий (~13.5 масс.%), при одинаковой температуре ИПС консолидации 900 °С и различном давлении пресования

Динамика и величина уплотнения цеолита коррелирует с особенностями его фазовых превращений. В частности, при повышении температуры ИПС разогрева цеолита “Чугуевский” происходит аморфизация его кристаллических фаз (морденита, гейландита и клиноптилолита), о чем свидетельствуют соответствующие дифрактограммы (рисунок 13). В области температур 1000 и 1100 °С происходит образование вещества аморфной структуры, что приводит к образованию стеклофазы в составе образцов. Фазовый состав низкотемпературных образцов матриц остается неизменным при нагреве до 900 °С (рисунок 13). Как показано на рисунке 14, динамика аморфизации незначительная до 800 °С и далее резко усиливается к 1000 °С. Именно по такому же принципу протекает уплотнение данного материала, величина которого резко возрастает при температуре ИПС от 800 °С и выше (рисунок 9).

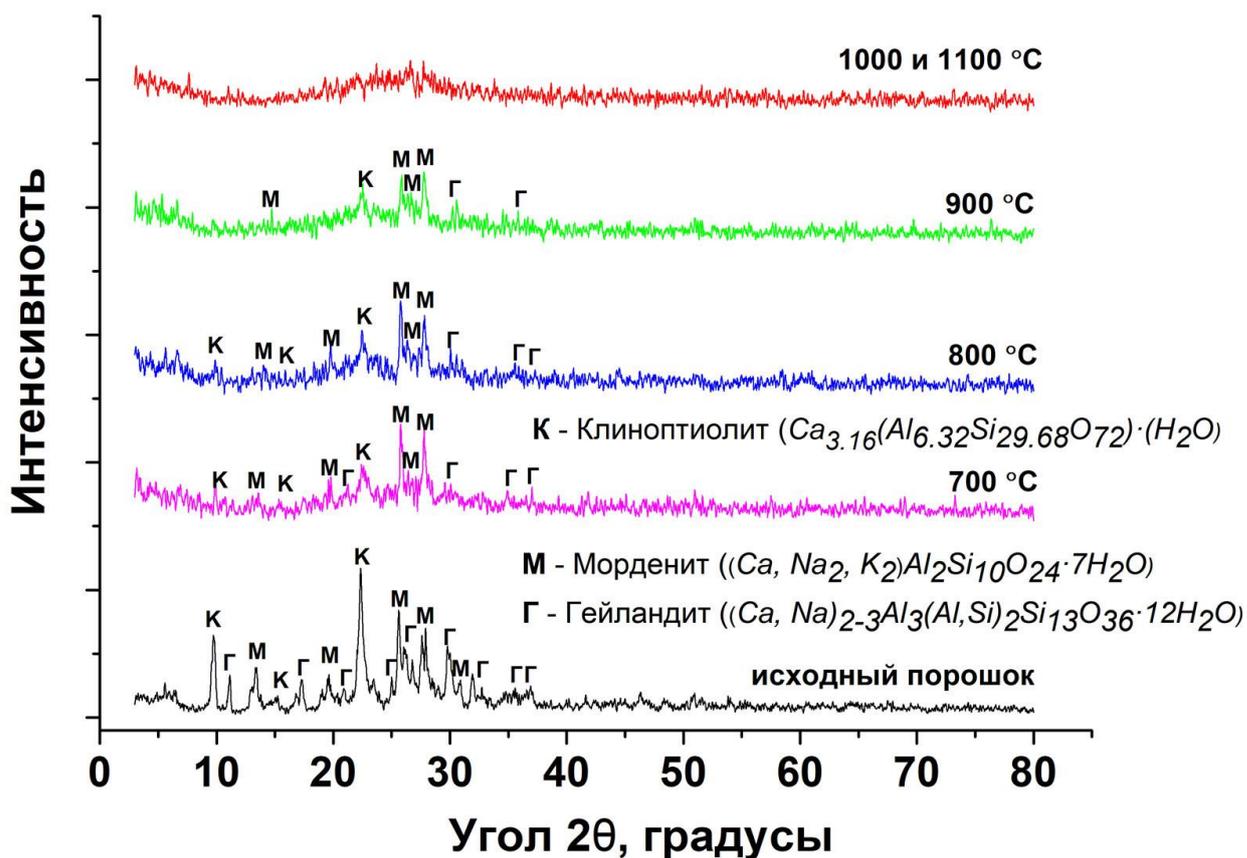


Рисунок 13 – Рентгенограммы исходного порошка цеолита “Чугуевский” и полученных по технологии ИПС при различных температурах на его основе образцов матриц, содержащих цезий (~13.5 масс.%)

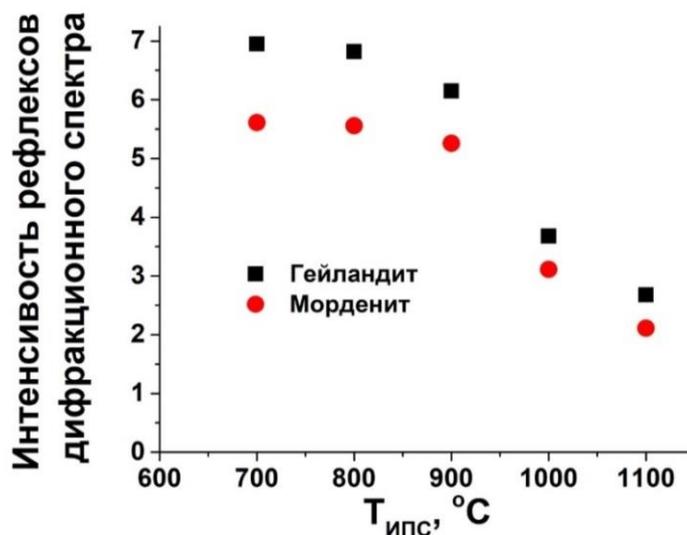


Рисунок 14 - Динамика аморфизации кристаллических фаз в составе цеолита “Чугуевский” от температуры его консолидации по технологии ИПС

Аналогичная корреляция установлена для физико-химических и механических характеристик образцов матриц. В ходе планомерного и взаимосвязанного уплотнения и аморфизации порошка цеолита в условиях ИПС происходит повышение плотности и механической прочности матриц (таблица 11, рисунок 15). Основное изменение величин указанных характеристик происходит свыше 800 °С (рисунок 15), в момент активного уплотнения и аморфизации цеолита, как было показано выше (рисунки 7, 9, 13 и 14). Наиболее высокие значения плотности и прочности матриц достигаются при температурах 1000 и 1100 °С (рисунок 15), именно в тот момент когда величина уплотнения материала максимальна (рисунок 9), а его структура наиболее аморфна (рисунок 14). При этом удельная поверхность образцов снижается до минимума (рисунок 15). Причина была обоснована выше и связана она с активизацией и протеканием твердофазных процессов локальной и объемной пластической деформации, зернограничной диффузии и вязкого течения, возникающих при спекании частиц порошка [177, 179, 180]. В таких условиях формируется материал монолитной структуры с величиной относительной плотности до 99.9 % и механической прочности при сжатии до 490 МПа (таблицы 11).

При оценке механической прочности образцов матриц отмечено, что наличие в их объеме иммобилизованного цезия не влияет на их характеристики (таблица 11). Характеристики образцов, содержащих цезий и в его отсутствии, коррелируют друг с другом. Прочность данных матриц вне зависимости от наличия цезия в их объеме падает после длительного (30 суток) контакта с водой, однако остается в высоких пределах, по сравнению с требованиями ГОСТ (не менее 50 МПа) [54]. Снижение величины прочности матриц при сжатии связано со склонностью алюмосиликатных фаз цеолитов к гидратации при контакте с водой [181].

Таблица 11 – Характеристики образцов матриц на основе цеолита “Чугуевский”, полученных по технологии ИПС.

Типс, °С	$\rho_{\text{эксп.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн.}}$ , %	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\sigma_{\text{сж.}}$ , МПа	
				*до выщелачивания	**после выщелачивания
<b>Матрицы без цезия</b>					
700	1.368	56.3	19.2	25	8
800	1.401	57.7	13.4	27	9
900	2.040	83.9	1.2	130	39
1000	2.428	99.9	0.1	489	310
1100	2.429	99.9	0.1	491	360
<b>Матрицы с цезием (13.5 масс.%)</b>					
700	1.377	56.4	17.6	22	6
800	1.420	58.4	12.6	27	8
900	2.035	83.7	1.4	123	43
1000	2.429	99.9	0.1	477	305
1100	2.429	99.9	0.1	490	357

Примечание:  $\rho_{\text{эксп.}}$  - экспериментальная плотность;  $\rho_{\text{отн.}}$  - относительная плотность;  $\sigma_{\text{сж.}}$  - предел прочности при сжатии: \*до и \*\*после теста на выщелачивание (выдержка 30 суток в дист. воде при 25 °С).

Структурные изменения полученных матриц изучены методом РЭМ (рисунок 16). Определено, что в области невысоких температур 700–800 °С происходит равномерное спекание порошка цеолита по границам контактовых частиц, при этом их форма и размер частично сохраняются (рисунок 16 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 площадь поверхности образцов керамики составляет 12-17.6 м<sup>2</sup>/г (таблица 11). Выявлено, что повышение температуры ИПС процесса свыше 800 °С приводят к разрушению пористой структуры в матрице, что связано с ростом частиц и возникновением твердофазных процессов в спекаемом материале, как уже было описано выше). Структура поверхности сколов образцов, полученных при 900 и

1000 °С, одинакова в обоих случаях и соответствует монолитной структуре, как показано на примере образца консолидированного при 1000 °С, который аналогичен образцу изготовленному при 1100 °С (рисунок 16 в, в\*, г, г\*). Данные монолитные образцы имеют максимальную величину уплотнения при консолидации (рисунок 9), характеризуются наличием аморфной фазы (рисунок 13) и имеют наиболее высокую плотность и механическую прочность при сжатии (таблица 11).

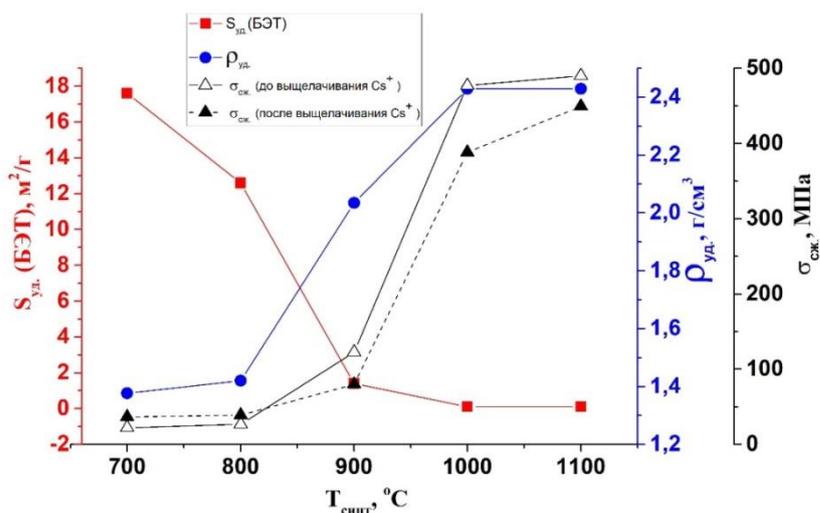
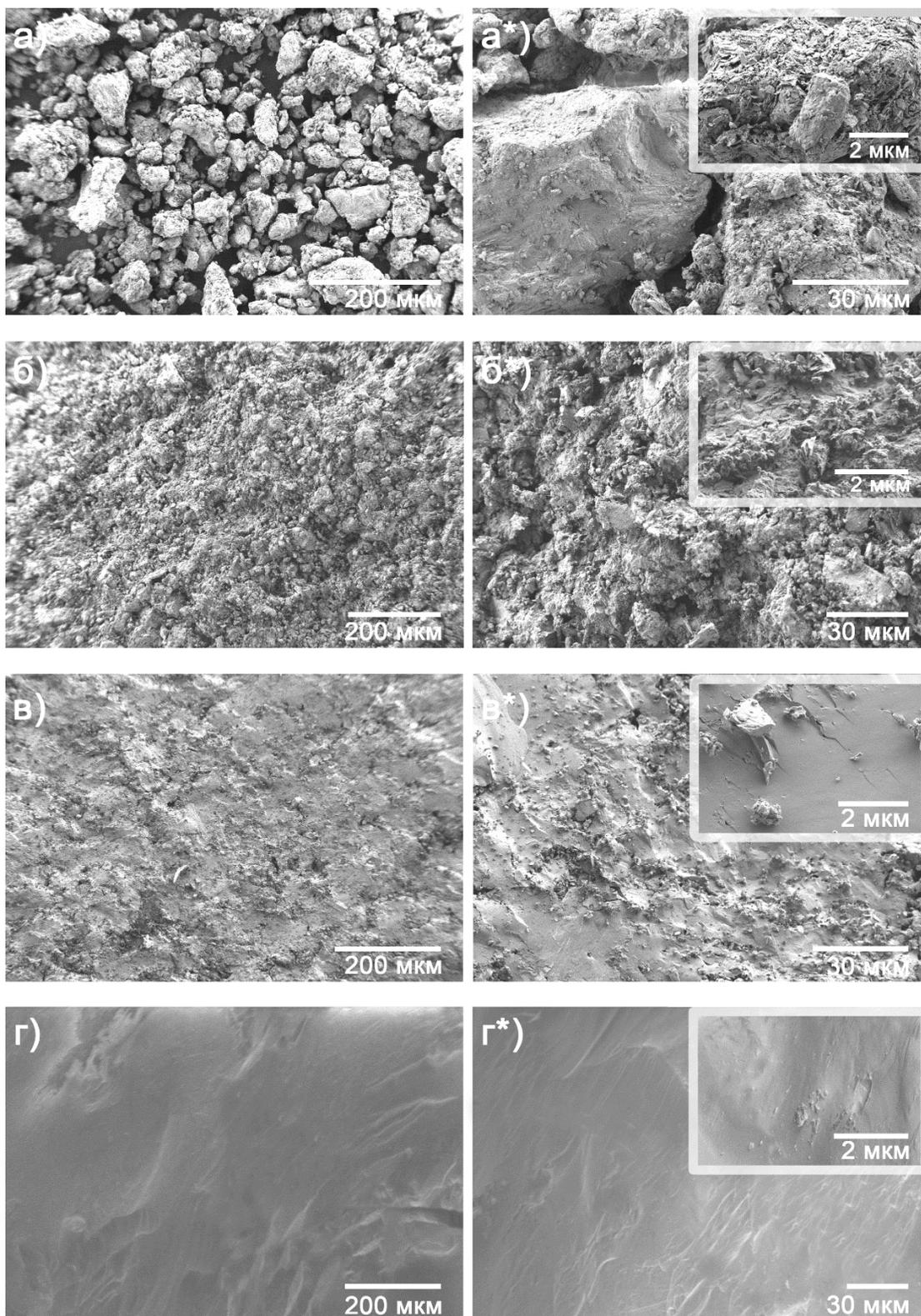


Рисунок 15 – Зависимости физико-химических и механических характеристик образцов матриц, на основе природного цеолита “Чугуевский”, содержащих цезий (~13.5 масс.%), от температуры ИПС

В работе проведена оценка гидролитической устойчивости полученных матриц, что, согласно нормативным требованиям, является одним из основных эксплуатационных показателей. Исследование основано на определении скорости выщелачивания цезия из объема полученных образцов керамики при их длительном контакте с водой. Согласно результатам установлено, что матрицы высокотемпературного ИПС синтеза (1000 и 1100 °С), полученные ИПС консолидацией природного цеолита “Чугуевский”, содержащие до 13.5 масс.% цезия, наиболее устойчивы к выщелачиванию по сравнению с другими образцами. Выщелачивание цезия из матриц минимально и составляет  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки (рисунок 17).



Примечание: \*увеличенный масштаб изображения.

Рисунок 16 – РЭМ изображения исходного порошка цеолита “Чугуевский” (а, а\*), содержащего цезий (13.5 масс.%), и полученных на его основе образцов матриц по технологии ИПС при 800 °С (б, б\*), 900 °С (в, в\*), 1000 °С (г, г\*)

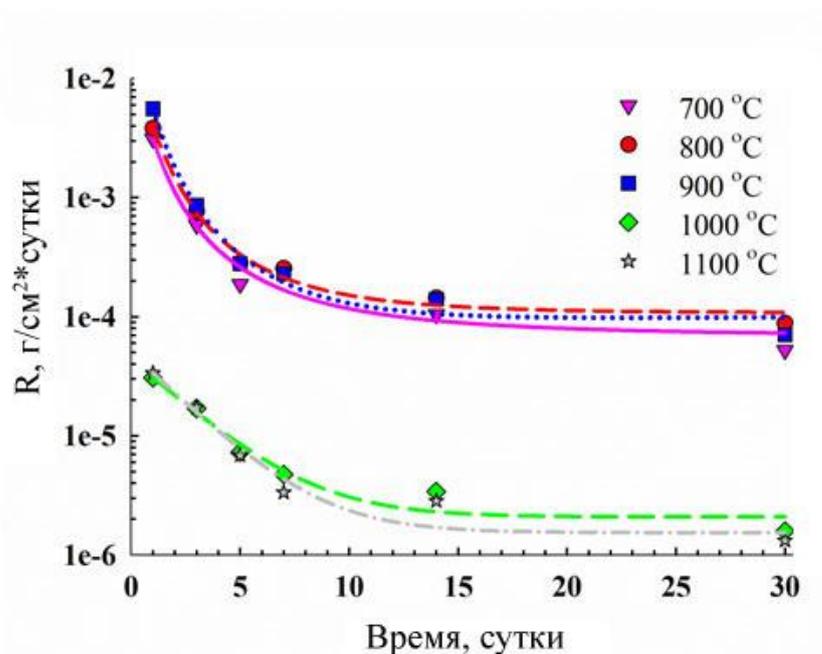


Рисунок 17 – Скорость выщелачивания (13.5 масс.%) цезия из образцов матриц, полученных на основе природного цеолита “Чугуевский” по технологии ИПС при различных температурах

Очевидно, что низкая скорость выщелачивания цезия из высокотемпературных образцов обусловлена образованием стеклофазы в составе матриц (рисунок 13) и их монолитной (непористой) структурой, что определяет высокую прочность фиксации цезия в их объеме. Кроме того, установлено, что конструкционная прочность матриц после длительного контакта с испытуемым раствором снижается (таблица 11, рисунок 15), тем не менее, остается в допустимых ГОСТом (не менее 50 МПа) пределах [54].

Высокая относительная плотность 99.9 % и механическая прочность до 477 МПа, а также низкая скорость выщелачивания  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки доказывают, что температура ИПС консолидации природного цеолита “Чугуевский” при 1000 °C является оптимальной для получения плотных и гидrolитически устойчивых твердотельных матриц для иммобилизации цезия. Данный режим был применен для консолидации природных цеолитов различных месторождений (рисунок 18). Характеристики полученных матриц, содержащих различное количество цезия (от 13.5 до 20.8 масс.%),

различны, что связано с индивидуальной природой цеолитов. Количественная сорбция цезия для каждого цеолита определяется рядом параметров, описанных в п. 3.1. Кроме этого следует отметить, что исследуемые цеолиты различаются содержанием фаз  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (0.78-2.13 масс.% и 1-3.9 масс.% соответственно) [165–167, 169 –171]. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в составе указанных оксидов структурно связаны в алюмосиликатной решетке, но, несмотря на это, они способны ограниченно участвовать в ионном обмене, наряду со свободными ионообменными катионами в цеолите. Содержание оксидов щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в цеолите “Ягодинский” наибольшее по сравнению с другими испытуемыми цеолитами 2.13 масс.% и 3.90 масс.% (таблица 10), что, вероятно, определяет его повышенную сорбционную емкость по цезию 20.8 масс.%.

Сравнительная оценка гидролитической устойчивости матриц показала, что скорость выщелачивания цезия для всех образцов находится в допустимо низких пределах  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки (рисунок 18, таблица 10). Следует отметить, что наименьшую степень выщелачивания и, соответственно, наиболее прочное связывание цезия обеспечивает цеолит “Сокирницкий”. Качественные показатели полученных по технологии ИПС твердотельных матриц, содержащих имитатор радионуклида, отвечают требованиям ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных форм высокоактивных отходов [54].

С целью установления вероятности уноса цезия в газовой фазе из объема матриц, было проведено определение его содержания в составе образцов керамики, полученных при различной температуре ИПС, с применением трех методов анализа (таблица 12).

По результатам количественного элементного анализа (таблица 12) установлено, что содержание цезия, допированного адсорбционным насыщением в объем исходного порошка цеолита “Чугуевский” не изменяется при его ИПС консолидации в пределах 700-1000 °С.

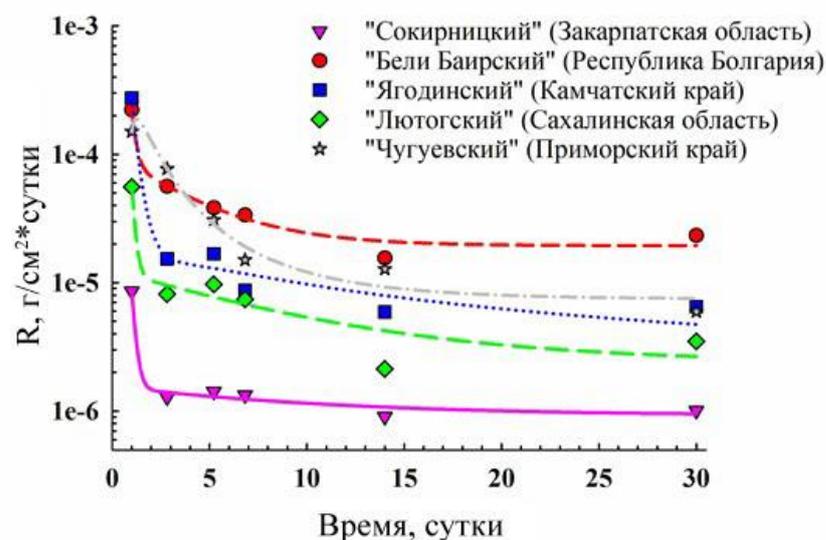


Рисунок 18 – Скорость выщелачивания цезия из образцов матриц, полученных на основе природных цеолитов по технологии ИПС при температуре 1000 °С

Таблица 12 – Содержание цезия в образцах керамических матриц, полученных при различных температурах ИПС (масс.%).

$T_{\text{ИПС}}, ^\circ\text{C}$	700	800	900	1000	1100	Ошибка
РФС	12.5	12.3	12.5	12.4	12.5	$\pm 0.5\%$
ЭДС	12.9	12.6	12.1	12.1	12.3	$\pm 0.9\%$
ААС	13.3	13.1	13.5	13.4	13.4	$\pm 0.3\%$

Примечание: РФС (рентгенофлуоресцентная спектрометрия) и ЭДС (энергодисперсионная спектрометрия) – анализ с поверхности скола образцов; ААС (атомно-абсорбционная спектрометрия) – анализ из растворов, полученных кислотным растворением образцов.

Незначительная девиация значений в пределах одного метода изменяется минимально, что связано с естественной погрешностью измерительных приборов. Значительная разница в значениях между различными методами связана со спецификой аналитической съемки, а также пробоподготовки образцов. В частности, РФС и ЭДС это методы анализа с поверхности изучаемого участка образца, масштаб которого для каждого метода различен. Также, глубина проникновения рентгеновского в объем образца через его поверхность в данных методах различная, что также влияет на общий количественный результат. Дополнительно, точность результата

при ЭДС анализе сильно зависит от рельефа поверхности, которая может быть подготовлена разными способами. В данном эксперименте наиболее точным результатом следует считать анализ, реализованный с применением ААС для анализа цезия из растворов, подготовленных тщательным кислотным растворением образцов. Следует отметить, что характер количественного изменения цезия в составе исследуемых образцов в рамках различных методов анализа идентичен, что доказывает исключение его перехода в газовую фазу при ИПС консолидации матриц при разной температуре.

### ***3.2.2 Матрицы на основе искусственных (коммерческих) цеолитов NaA, NaX, NaY***

В работе установлено, что процент сорбции цезия из водных растворов в отсутствие конкурирующих ионов у искусственных цеолитов NaA, NaX, NaY находится в одних пределах 20.1-22.36 масс.%, в зависимости от метода анализа (таблица 13).

Согласно дилатометрическим зависимостям (рисунок 19) характер кривых динамики уплотнения порошков искусственных цеолитов, содержащих цезий, в условиях ИПС консолидации, аналогичен ранее установленным закономерностям для природных цеолитов (см. п. 3.2.1). Консолидация сопровождается уплотнением порошков в две стадии:

- уплотнение на стадии Б начинается при 800 °С для всех образцов (рисунок 19), что соответствует 4-4.5 минуте от начала процесса ИПС (рисунок 20). На данной стадии ключевую роль играют твердофазные процессы спекания порошков (локальная и объемная пластическая деформация, зернограничная диффузия и вязкое течение), вызванные термическим воздействием и активизируемые в условиях давления прессования.

Таблица 13 – Характеристика матриц на основе искусственных цеолитов, содержащих цезий, полученных по технологии ИПС

Образец	Т <sub>ИПС</sub> , °С	ω <sub>Cs</sub> , масс. %		σ <sub>сж.</sub> , МПа		ρ <sub>эксп.</sub> , г/см <sup>3</sup>	R <sub>Cs</sub> , г/см <sup>2</sup> ·сутки
		ААС	РФС	*до	**после		
NaA(Cs <sup>+</sup> )	700	22.16	21.36	21	15	1.912	1.69·10 <sup>-4</sup> –2.95·10 <sup>-6</sup>
NaA(Cs <sup>+</sup> )	750			22	17	1.947	5.51·10 <sup>-5</sup> –2.44·10 <sup>-6</sup>
NaA(Cs <sup>+</sup> )	800			149	113	2.144	5.50·10 <sup>-5</sup> –2.42·10 <sup>-6</sup>
NaA(Cs <sup>+</sup> )	850			404	399	2.549	5.49·10 <sup>-5</sup> –2.40·10 <sup>-6</sup>
NaA(Cs <sup>+</sup> )	900			492	491	2.629	5.53·10 <sup>-5</sup> –2.41·10 <sup>-6</sup>
NaX(Cs <sup>+</sup> )	700	22.16	20.25	22	21	2.144	5.56·10 <sup>-4</sup> –7.05·10 <sup>-6</sup>
NaX(Cs <sup>+</sup> )	750			24	22	2.121	8.06·10 <sup>-5</sup> –3.58·10 <sup>-6</sup>
NaX(Cs <sup>+</sup> )	800			76	66	2.409	3.34·10 <sup>-5</sup> –1.32·10 <sup>-6</sup>
NaX(Cs <sup>+</sup> )	850			146	138	2.633	3.22·10 <sup>-5</sup> –1.16·10 <sup>-6</sup>
NaY(Cs <sup>+</sup> )	700	22.10	21.36	25	19	2.477	3.95·10 <sup>-3</sup> –1.03·10 <sup>-4</sup>
NaY(Cs <sup>+</sup> )	800			170	156	2.629	2.53·10 <sup>-4</sup> –5.09·10 <sup>-5</sup>
NaY(Cs <sup>+</sup> )	900			274	270	2.723	7.82·10 <sup>-5</sup> –1.15·10 <sup>-6</sup>

Примечание: ω<sub>Cs</sub>- массовая доля цезия в объеме исходного порошка до спекания исходя из данных атомно абсорбционной спектрометрии (ААС) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС); σ<sub>сж.</sub>- предел прочности при сжатии: \*до и \*\*после теста на выщелачивание (выдержка 30 суток в дист. воде при 25 °С); ρ<sub>эксп.</sub>- экспериментальная плотность; R<sub>Cs</sub>- скорость выщелачивания цезия.

Этот механизм был отмечен для природных цеолитов (см. п. 3.2.1), что согласуется с литературными данными для классического спекания [177, 178] и для ИПС [179, 180]. Стадия Б является основной при спекании частиц порошков, что обуславливает наибольшие величины их уплотнения (рисунок 19). Аналогично исследованным в работе природным цеолитам, предельной температурой консолидации порошков искусственных цеолитов, считали температуру, выше которой порошки переходили в расплав. Установлено, что для искусственных цеолитов предельные температуры ИПС ниже в

среднем на 100 °С по сравнению с природными цеолитами. Причина, вероятно, заключается в наличии легкоплавких пластификаторов в составе цеолитов, которые вводятся в них на стадии формовки и гранулирования. Также, выявлено, что предельная температура ИПС цеолита NaX на 50 °С ниже, чем в случае порошков NaA и NaY, и составляет 850 °С (рисунок 19).

Следует отметить, что давление прессования для ИПС консолидации искусственных цеолитов было выбрано при 57.3 МПа, что в два раза выше давления, которое было применено консолидации природных цеолитов. Данный выбор обоснован прямо пропорциональной зависимостью эффективности уплотнения и, соответственно, консолидации порошков природных цеолитов от прикладываемого давления прессования, что описано в п. 3.2.1. Увеличение механической нагрузки позволяет повысить интенсивность уплотнения спекаемых порошков в два раза, тем самым снизить объем спекаемой шихты с иммобилизованным цезием (рисунок 10).

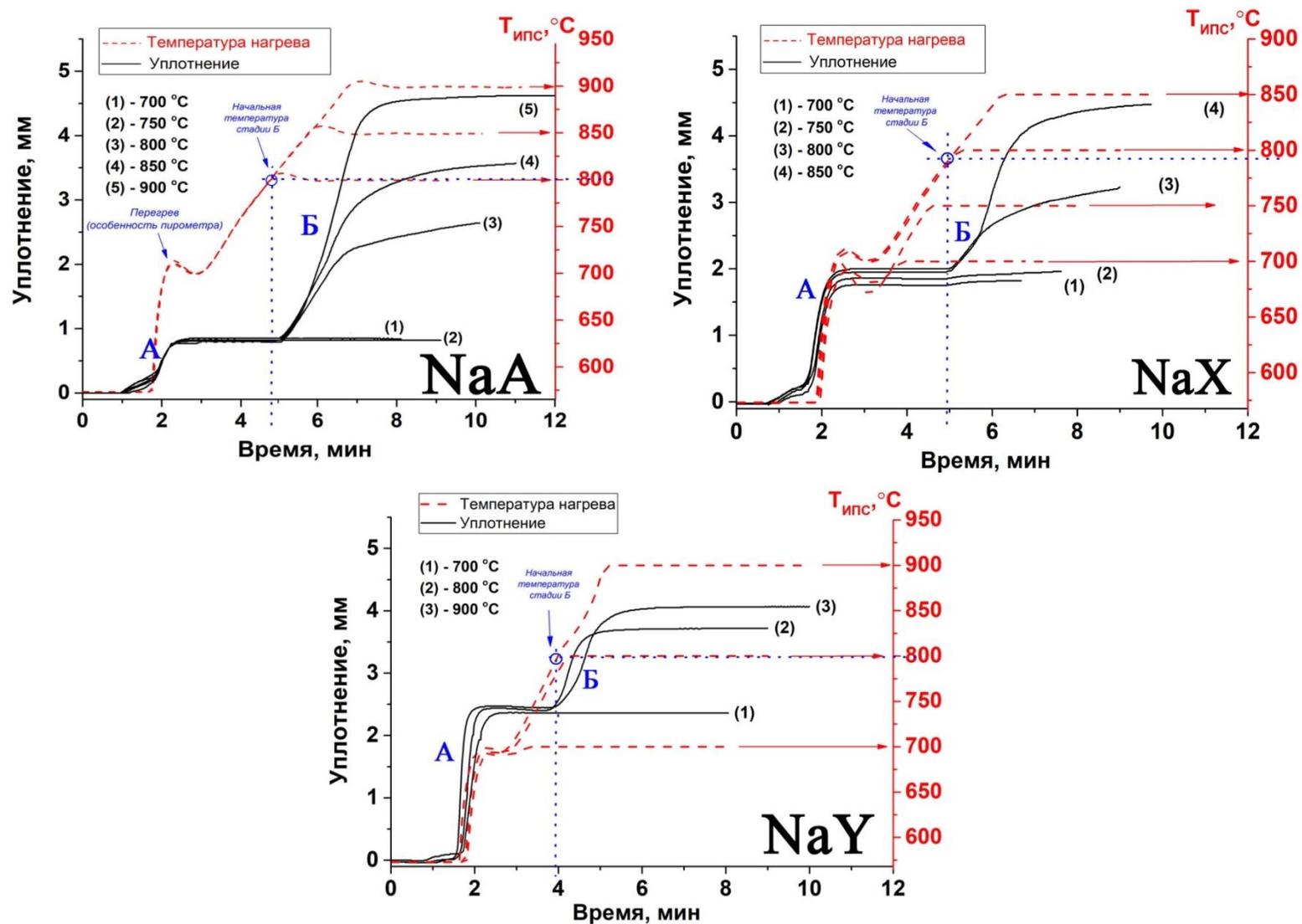


Рисунок 19 – Динамика уплотнения (усадки) порошков искусственных цеолитов, содержащих цезий (~22.16 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 57.3 МПа

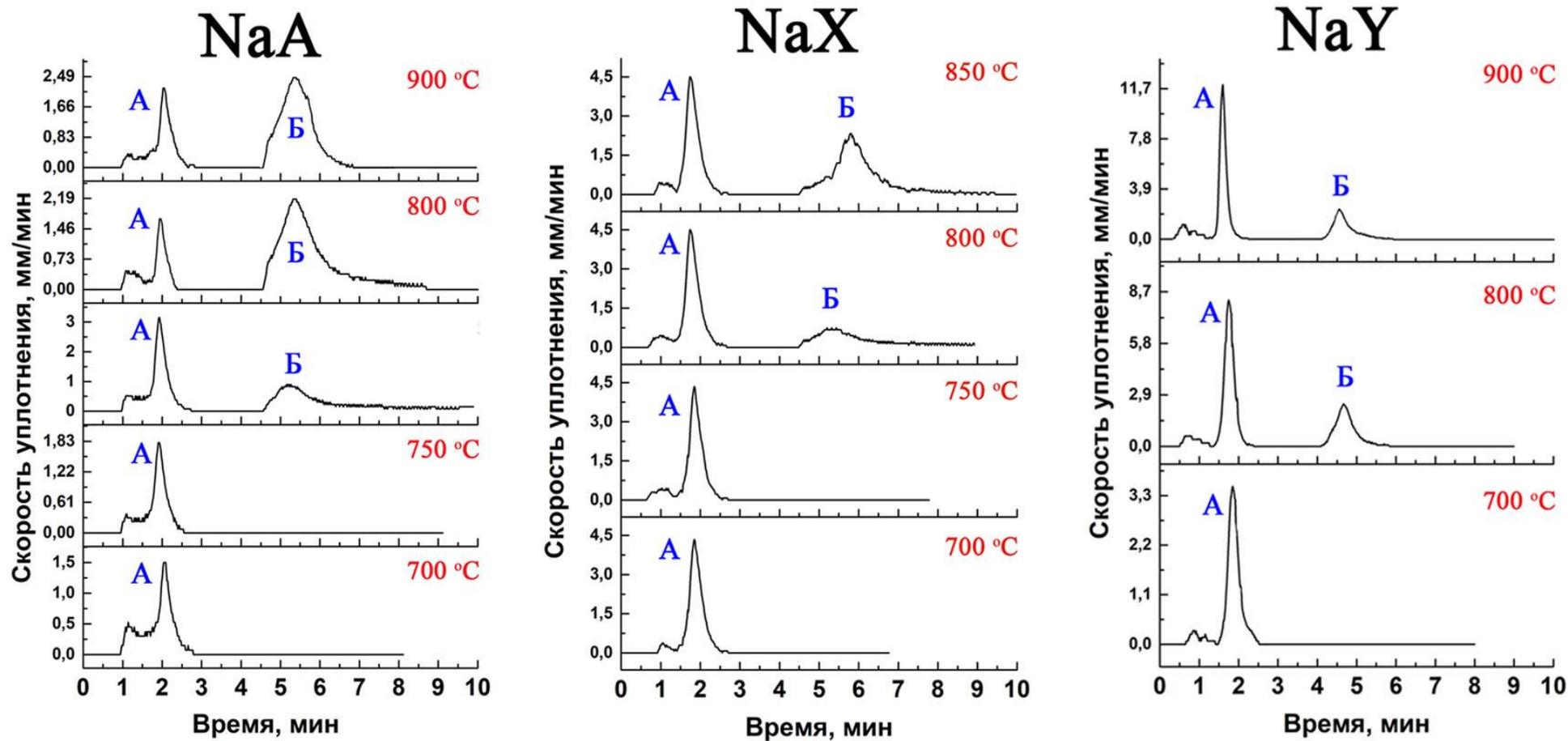


Рисунок 20 – Скорость уплотнения (усадки) порошков искусственных цеолитов, содержащих цезий (~22.16 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 57.3 МПа

Величина уплотнения (усадка по высоте) консолидируемых цеолитов, представленные на рисунке 21, также указывают на то, что основное спекание частиц порошков происходит при температуре 800 °С и выше.

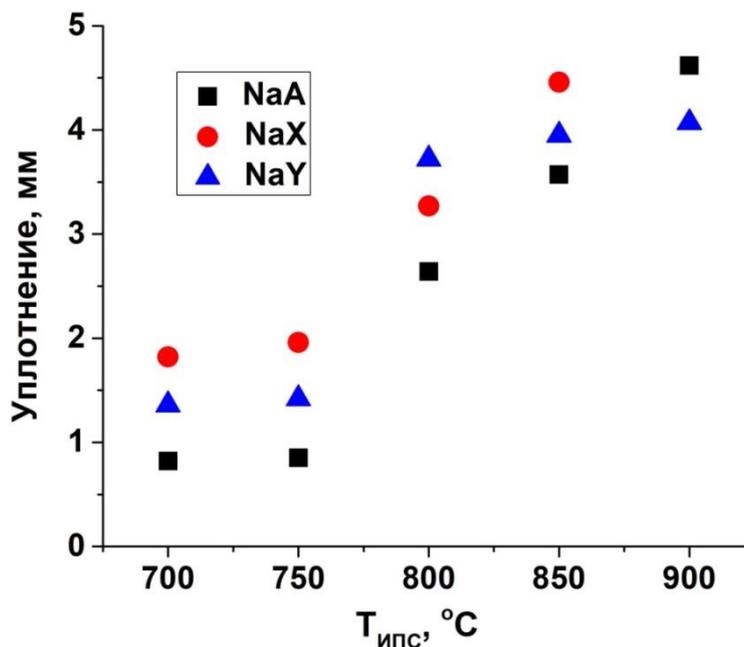


Рисунок 21 - Величина уплотнения (усадка) порошков искусственных цеолитов, содержащих цезий (~22.16 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 24.5 МПа

Как и в случае спекания природных цеолитов, динамика уплотнения порошков искусственных цеолитов коррелирует с изменениями их фазового состава. В частности, основной фазой в составе получаемых матриц при консолидации искусственных цеолитов является кристаллический цезий-алюмосиликат  $CsAlSiO_4$  - изоморфная структура кальсилита/нефелина (рисунок 22). При повышении температуры ИПС происходит постепенная аморфизация данной кристаллической фазы  $CsAlSiO_4$ , о чем свидетельствуют соответствующие рентгенограммы (рисунок 22). Склонность к аморфизации искусственных цеолитов при ИПС разогреве следует представить так  $NaA < NaX < NaY$ . Это напрямую зависит от фазового состава спекаемых цеолитов, в частности от количества  $CsAlSiO_4$  в составе

образцов, так как его высокая термостабильность может достигать 1526 °С (идентично природным аналогам кальсилиту и нефелину) [182, 183]. В этой связи, меньшее количество  $\text{CsAlSiO}_4$  для цеолитов NaX и NaY определяет более высокую склонность Cs-алюмосиликата к образованию аморфной фазы, по сравнению с цеолитом NaA. Общим для данных систем является температурный интервал начала аморфизации в пределах 800 °С (рисунок 22), что также отмечено началами перегибов на кривых усадки порошков (рисунок 19). Данные температуры аморфизации искусственных цеолитов в условиях ИПС значительно ниже (в среднем на 100 °С) по сравнению с их природными формами (рисунок 13).

Аналогично природным цеолитам определено, что ИПС консолидация искусственных цеолитов сопровождается аморфизацией их кристаллических фаз, что влияет на физико-механические характеристики формируемых образцов матриц. Высокотемпературные (800-900 °С) образцы матриц имеют удельную плотность до 2.629 г/см<sup>3</sup> и механическую прочность при сжатии до 149 МПа (таблица 13). Это связано с механизмом спекания. В частности, описанное выше активное уплотнение, вызванное механическим и термическим деформационными эффектами, а также трансформацией кристаллических фаз в аморфные, приводит к образованию монолитных плотных компактов. Наибольшую удельную плотность (2.723 г/см<sup>3</sup>) и механическую прочность (274 МПа) имеют матрицы на основе цеолита NaY (таблица 13).

Согласно структурным особенностям полученных образцов матриц (рисунки 23-25), частицы искусственных цеолитов консолидируются при температуре выше 700 °С с образованием крупных агломератов (рисунок 23 б, б\*). Данные матрицы имеют открытую пористость, образованную упаковкой консолидированных частиц исходного порошка. Напротив, высокотемпературные образцы матриц имеют непористую монолитную структуру (рисунок 23 в, в\*).

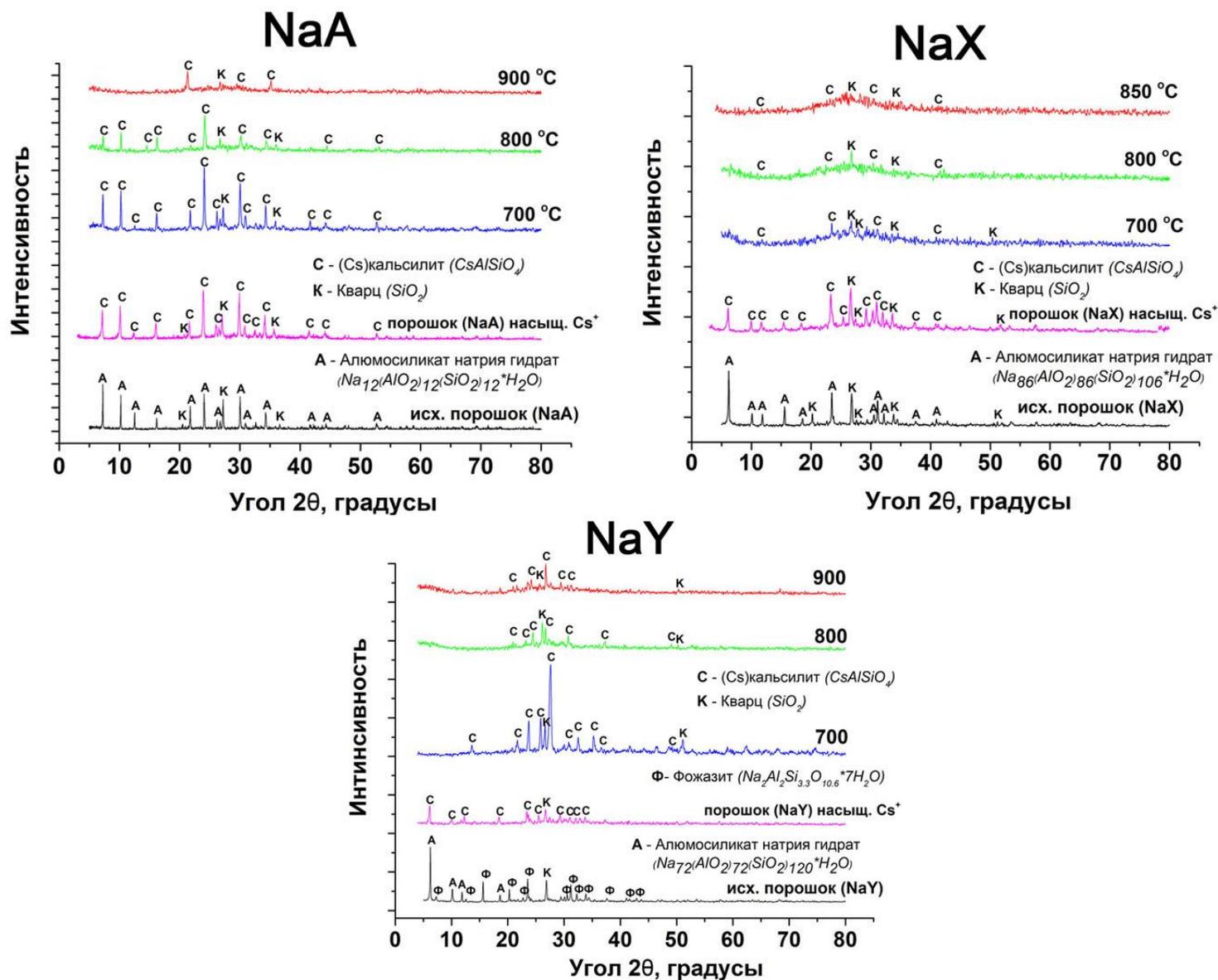
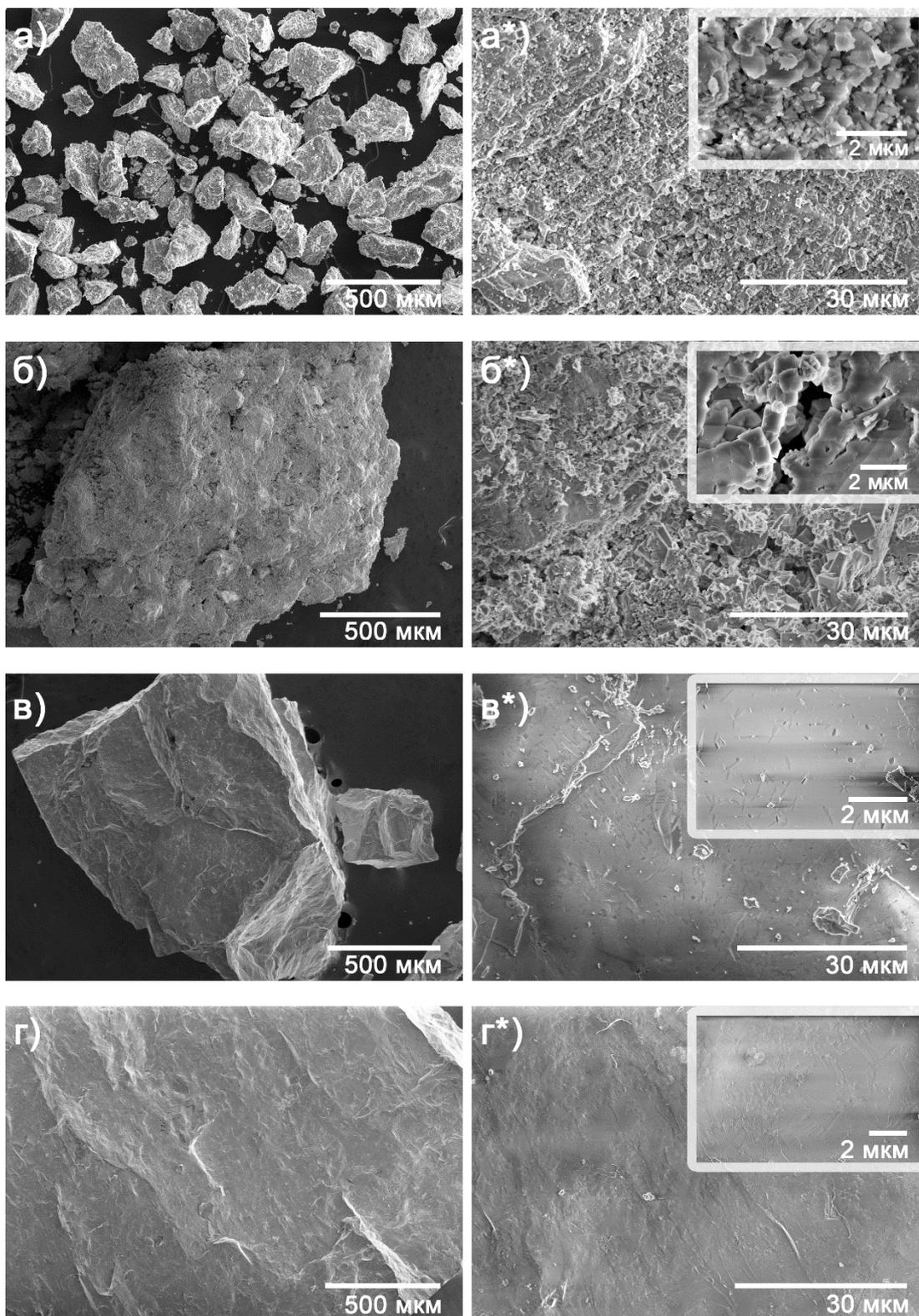


Рисунок 22 - Рентгенограммы исходных порошков искусственных цеолитов, их насыщенных цезием (~22.16 масс.%) форм и полученных на их основе матриц по технологии ИПС при различных температурах

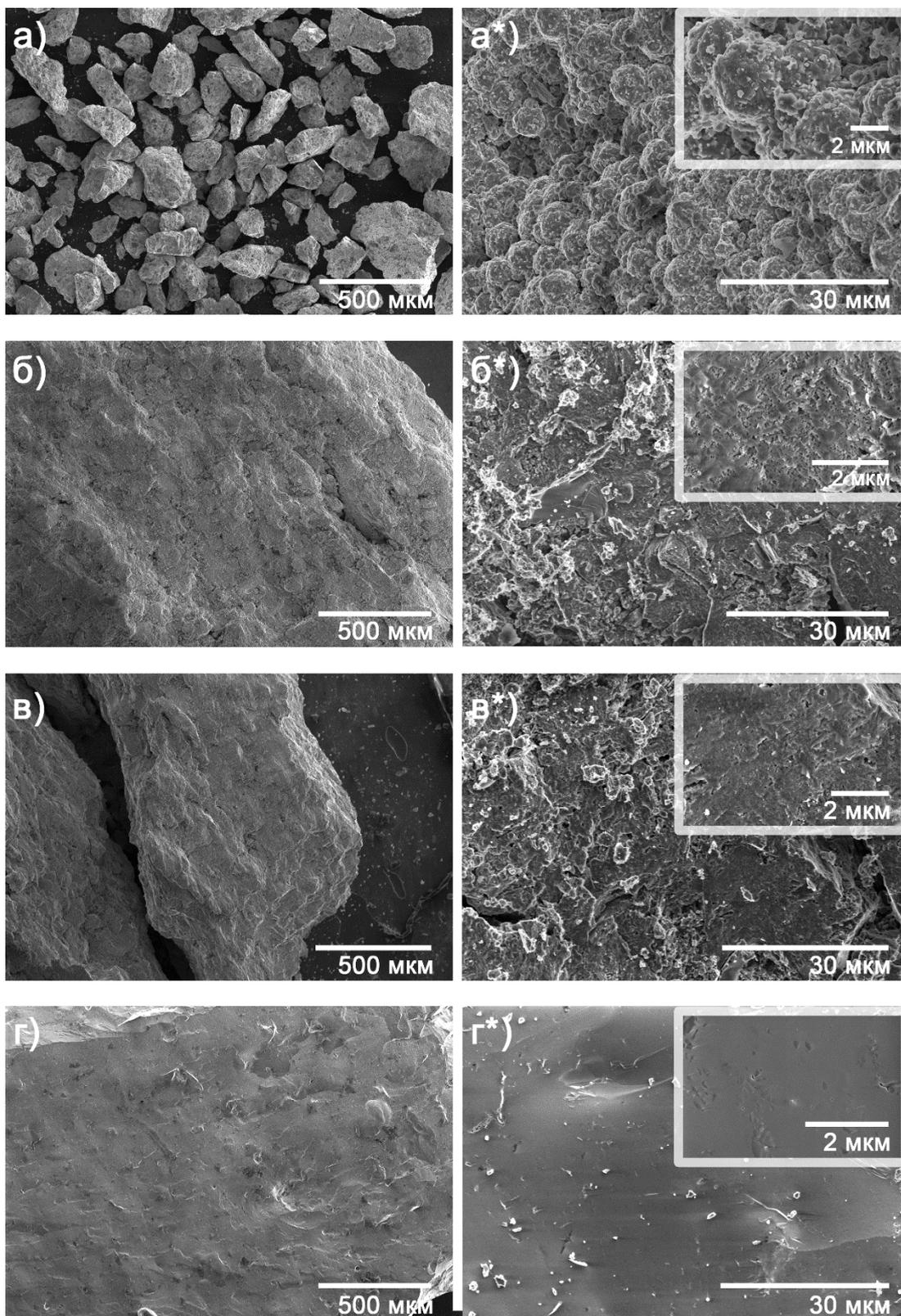
Температура образования монолитного образца составляет 850-900 °С, при этих режимах достигается максимальное уплотнение материала и формируются образцы высокой механической прочности,  $\sigma_{сж.}$  достигает 270 МПа (таблица 13). Изменение микроструктуры при повышении температуры консолидации прослеживается для всех исследуемых искусственных цеолитов. Однако при консолидации цеолита NaX максимальная температура его спекания в монолитный компакт составляет не более 850 °С (рисунок 24 г, г\*). Кроме этого, на РЭМ снимках видно, что матрицы, полученные при температуре 700 °С, имеют открытую нанопористость (врезка на рисунке 24 б\*), значительно меньшего размера по сравнению с образцами на основе цеолита NaA (врезка на рисунке 23 б\*). Данный факт подтверждается результатами низкотемпературной сорбции газов (таблица 9), где величина  $S_{уд.}$  составляет 46.9 м<sup>2</sup>/г, указывая на структурированный объем полученной керамики на основе цеолита NaX, содержащего цезий. Повышение температуры разогрева приводит к схлопыванию нанопор и формированию плотного компакта (врезка на рисунок 24 в\*). Аналогичная закономерность отмечена для керамики на основе цеолита NaY (рисунок 25), что обуславливается их структурным подобием.

На рисунке 26 представлены результаты по оценке гидролитической стойкости полученных керамических матриц. Определено, что наиболее прочное связывание ионов цезия в количестве до 22.16 масс.% достигается в матрицах высокотемпературного (850-900 °С) консолидирования. Скорость выщелачивания иммобилизованного цезия из объема матриц находится в пределах 10<sup>-6</sup> г/см<sup>2</sup>·сутки.



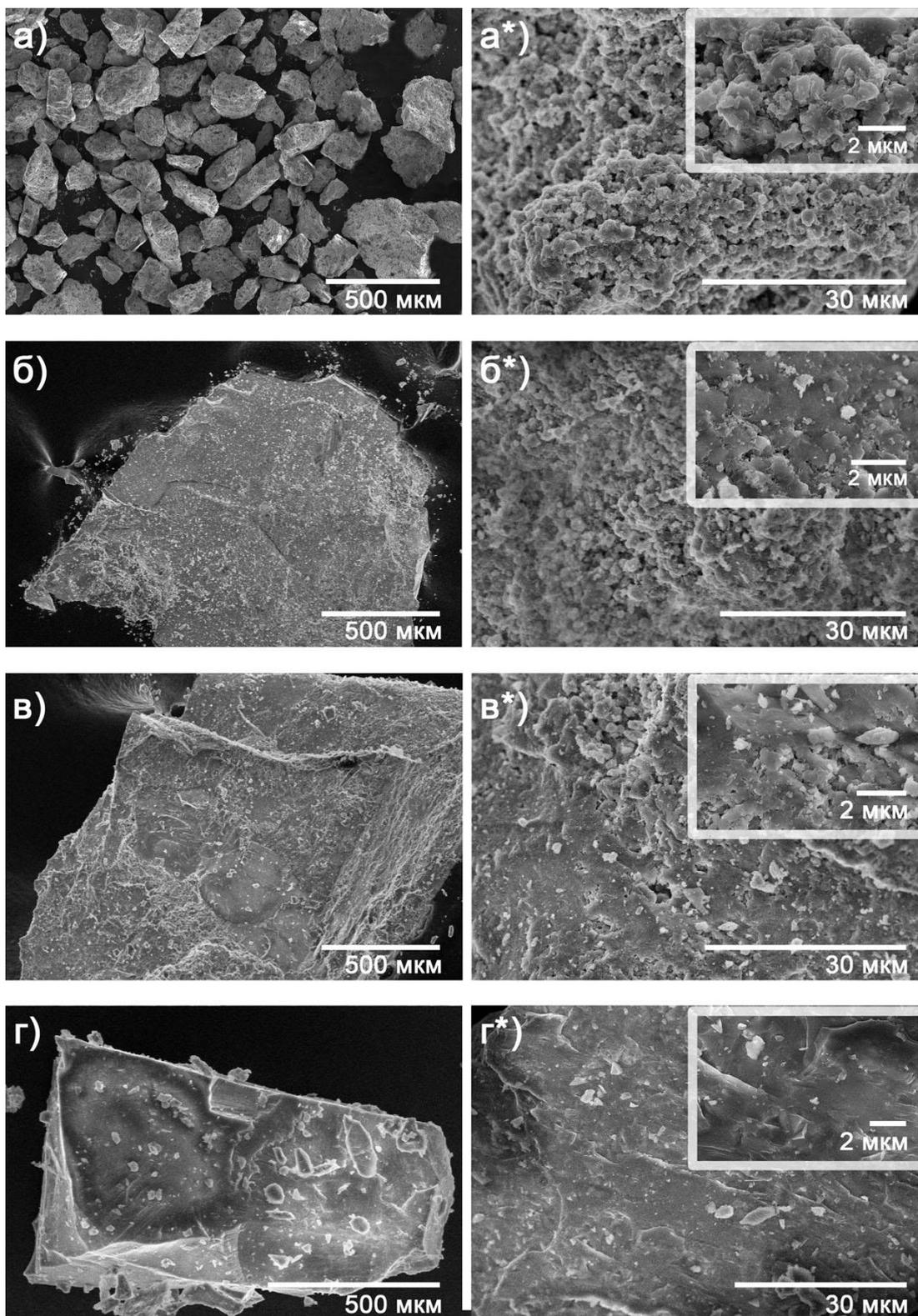
Примечание: \*увеличенный масштаб изображения.

Рисунок 23 – РЭМ изображения исходного порошка искусственного цеолита марки NaA, насыщенного цезием (а, а\*), и образцов керамических матриц, полученных на его основе по технологии ИПС при 700 °С (б, б\*), 850 °С (в, в\*) и 900 °С (г, г\*)



Примечание: \*увеличенный масштаб изображения.

Рисунок 24 – РЭМ изображения исходного порошка искусственного цеолита марки NaX, насыщенного цезием (а, а\*), и образцов керамических матриц, полученных на его основе по технологии ИПС при 700 °С (б, б\*), 800 °С (в, в\*) и 850 °С (г, г\*)



\*Примечание: увеличенный масштаб изображения.

Рисунок 25 – РЭМ изображения исходного порошка искусственного цеолита марки NaY, насыщенного цезием (а, а\*), и образцов керамических матриц, полученных на его основе по технологии ИПС при 700 °С (б, б\*), 800 °С (в, в\*) и 900 °С (г, г\*)

Из результатов видно, что вне зависимости от типа цеолита, а также его происхождения (природная или искусственная форма), высокая степень связывания цезия в объеме получаемых матриц определяется аморфизацией кристаллических алюмосиликатных фаз. Образование стеклоподобной фазы в составе алюмосиликата способствует прочной изоляции адсорбированных ионов цезия в его объеме, которые закреплены в его порах на ионообменных центрах. В этом случае цезий локализуется в прочном алюмосиликатном стеклоподобном компакте монолитной структуры без возможности свободного уноса наружу.

Величины механической прочности и удельной плотности полученных матриц различны для конкретного типа спекаемых цеолитов. Изменение данных характеристик согласуется с режимами спекания, где максимальные значения характерны для высокотемпературных образцов (таблица 13).

### ***3.2.3 Матрицы на основе направленно синтезированного цеолита по типу NaA***

В работе был синтезирован высокодисперсный цеолит по типу NaA<sub>(синт.)</sub> путем гидротермальной обработки алюмокремнегеля. Направленный синтез высокодисперсного цеолита NaA<sub>синт.</sub> для последующей консолидации по технологии ИПС проводили с целью возможного увеличения количества иммобилизуемого цезия в получаемые матрицы. Обеспечивалось это за счет увеличения сорбционной емкости синтезируемого цеолита NaA<sub>синт.</sub> путем достижения точных соотношений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  и  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4$ , а также размера и объема пор, доступных для обмена. Выбор оптимальной температуры кристаллизации цеолита NaA<sub>синт.</sub> определяли по его фазовому составу, который отличался в зависимости от температуры гидротермального нагрева. По результатам РФА установлено, что цеолит кристаллической структуры образовывался при 150 °С (рисунок 27), при более низкой температуре сохранялась аморфная структура.

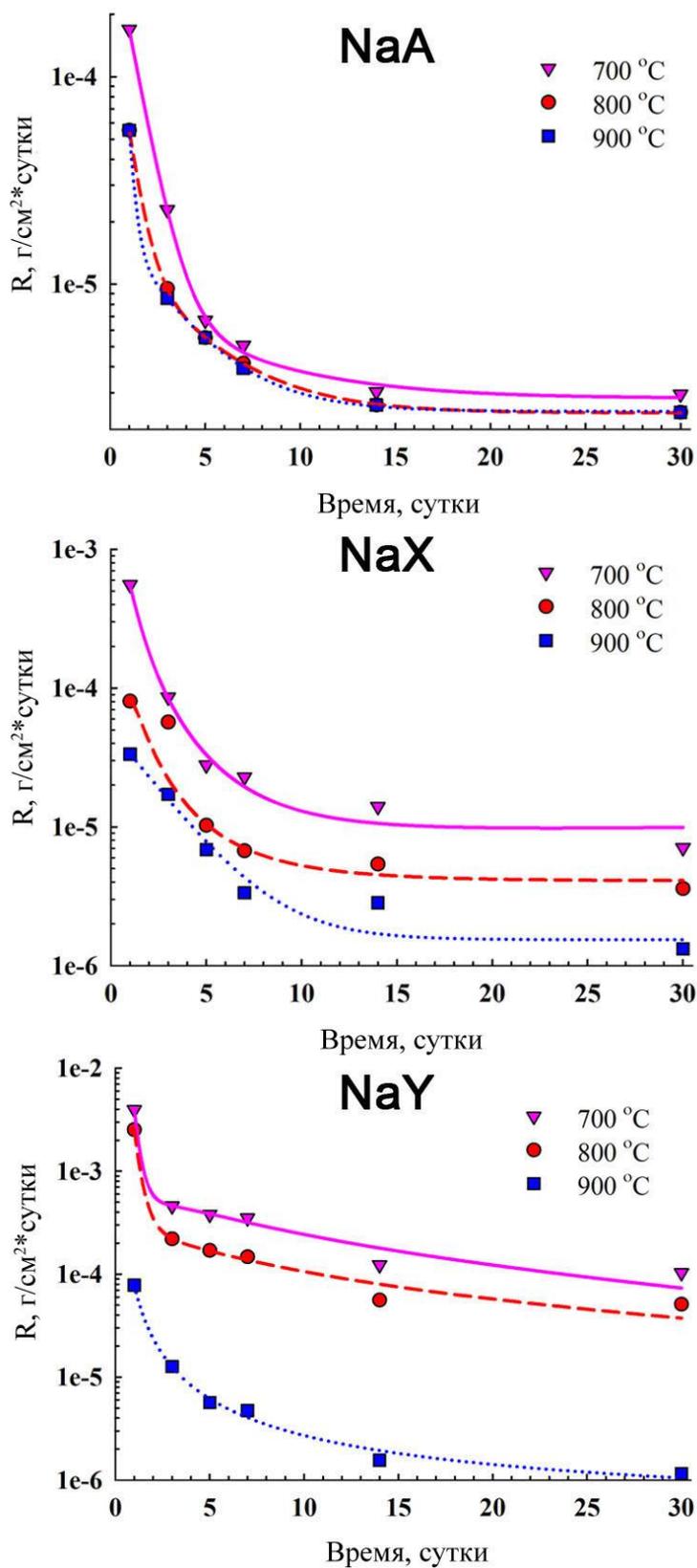


Рисунок 26 – Скорость выщелачивания цезия из образцов матриц, полученных на основе искусственных цеолитов по технологии ИПС при различных температурах

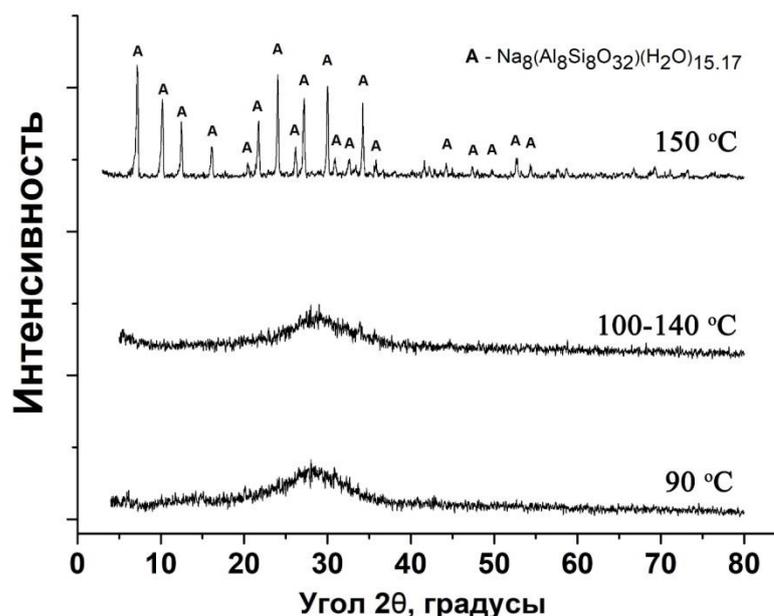


Рисунок 27 - Рентгенограммы образцов направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , полученного гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля при различных температурах

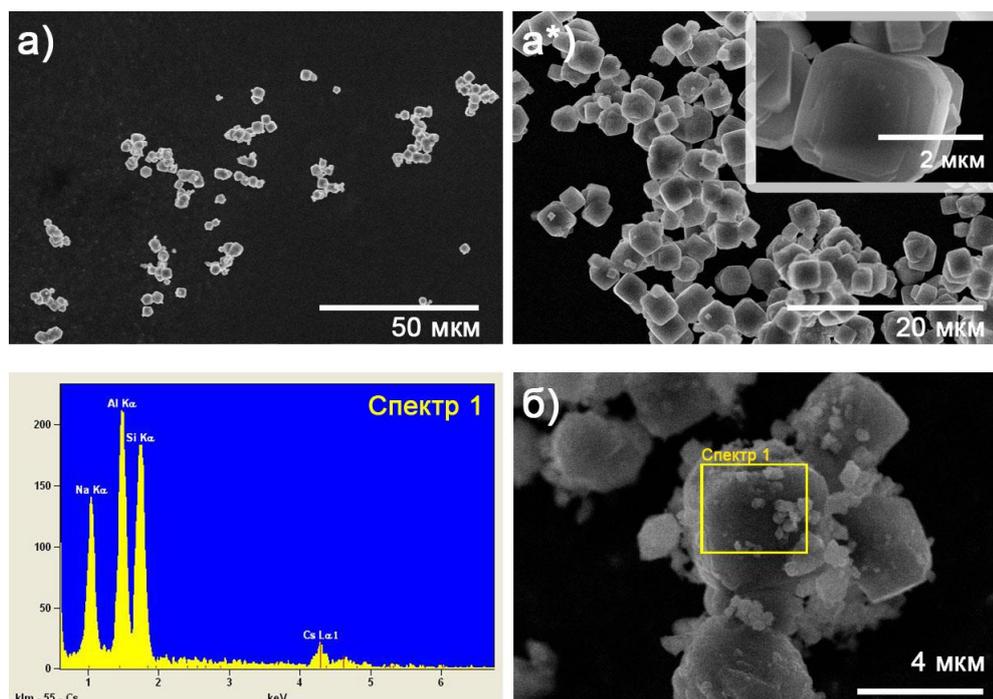
На РЭМ изображениях (рисунок 28) видно, что порошок цеолита, полученный при 150 °С представляет собой мелкодисперсный порошок, частицы которого имеют форму близкую к кубической и их размер составляет около 2 мкм.

В работе установлено, что максимальная сорбционная емкость синтезированного  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$  цеолита по цезию из растворов в отсутствии конкурирующих ионов по данным ААС составляет 24.3 масс.%, что соответствует данным РФС 24.1 масс.%, с учетом погрешности. (таблица 14).

Морфология поверхности исходных частиц цеолита (рисунок 28а, а\*) претерпевает изменения после сорбции цезия. На РЭМ снимках видно, что при контакте с водным раствором на поверхности частиц цеолита формируются продукты его гидратации, в том числе в смеси с адсорбируемым цезием (рисунок 28б, спектр 1).

ИПС консолидацию направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , содержащего цезий, проводили аналогично вышеописанным природным и

искусственным цеолитам. Перечень полученных образцов твердотельных матриц представлен в таблице 14.



\*Примечание: увеличенный масштаб изображения.

Рисунок 28 – РЭМ изображения исходного порошка направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$  (а, а\*) и его насыщенной 24.3 масс.% цезием формы (б), включая ЭДС спектр поверхности частиц цеолита

Таблица 14 – Характеристики матриц на основе направленно синтезированного цеолита, содержащие цезий, полученные ИПС

Образец	Типс, °С	$\omega_{\text{Cs}}$ , масс.%		$\sigma_{\text{сж.}}$ , МПа		$\rho_{\text{эксп.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$R_{\text{Cs}}$ , г/см <sup>2</sup> ·сутки
		ААС	РФС	*до	**после		
$\text{NaA}_{\text{синт.}}(\text{Cs}^+)$	800	24.3	24.1	234	232	2.619	$4.04 \cdot 10^{-4}$ – $4.55 \cdot 10^{-6}$
$\text{NaA}_{\text{синт.}}(\text{Cs}^+)$	900			423	421	2.745	$5.14 \cdot 10^{-5}$ – $2.61 \cdot 10^{-7}$
$\text{NaA}_{\text{синт.}}(\text{Cs}^+)$	1000			732	732	2.756	$7.52 \cdot 10^{-6}$ – $2.14 \cdot 10^{-7}$

Примечание:  $\omega_{\text{Cs}}$ - массовая доля цезия в объеме исходного порошка до спекания исходя из данных атомно абсорбционной спектрометрии (ААС) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС);  $\sigma_{\text{сж.}}$ - предел прочности при сжатии;  $\rho_{\text{эксп.}}$ - экспериментальная плотность;  $R_{\text{Cs}}$ - скорость выщелачивания цезия.

Установлено, что динамика уплотнения высокодисперсного порошка цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт}}$ , консолидируемого по технологии ИПС, кардинально отличается от ранее изученных природных и искусственных цеолитов (см. п. 3.2.1 и 3.2.2). В отличие от указанных цеолитов, которые имели две выраженные стадии уплотнения (рисунки 7, 8, 10, 11, 19, 20), уплотнение порошка  $\text{NaA}_{\text{синт}}$  протекает в одну стадию на начальном этапе разогрева при низкой температуре до 700 °С (стадия А, рисунок 29). Характер кривых скорости уплотнения порошка на стадии А идентичен для всех температур и уплотнение реализуется за первые 2 минуты процесса консолидации (рисунок 30). Это свидетельствует о том, что основное и единственное уплотнение порошка происходит в момент механической нагрузки и обусловлено деформацией, перегруппировкой и упаковкой частиц друг относительно друга, а температурное воздействие выражено незначительно. Такой отличительный механизм уплотнения связан с высокой дисперсностью исследуемого порошка, по сравнению с ранее рассмотренными природными и искусственными (см. п. 3.2.1 и 3.2.2). Это согласуется с известными механизмами классического спекания высокодисперсных порошков, для которых известен ряд технологических преимуществ в технологиях порошковой металлургии: более высокая площадь контакта частиц и меньший объем пористости между упакованными частицами, что позволяет достигать быстрого разогрева при более низких температурах [184, 185].

Основное уплотнение в таких компактах определяется деформационными изменениями зерна, где на начальной стадии спекания может достигаться локальный расплав в поверхностном слое контактов частиц, а на последующих стадиях может быть достигнута объемная пластическая деформация зерна с достижением порога ползучести материала или полным переходом его в расплав [184, 185]. Следует отметить, что отсутствие стадии уплотнения  $\text{NaA}_{\text{синт}}$  при температуре свыше 700 °С, как это было выявлено для ранее исследованных природных и искусственных цеолитов (рисунки 11 и 19) при их аморфизации, что может

свидетельствовать о некоторой стабильности фазового состава данного цеолита.

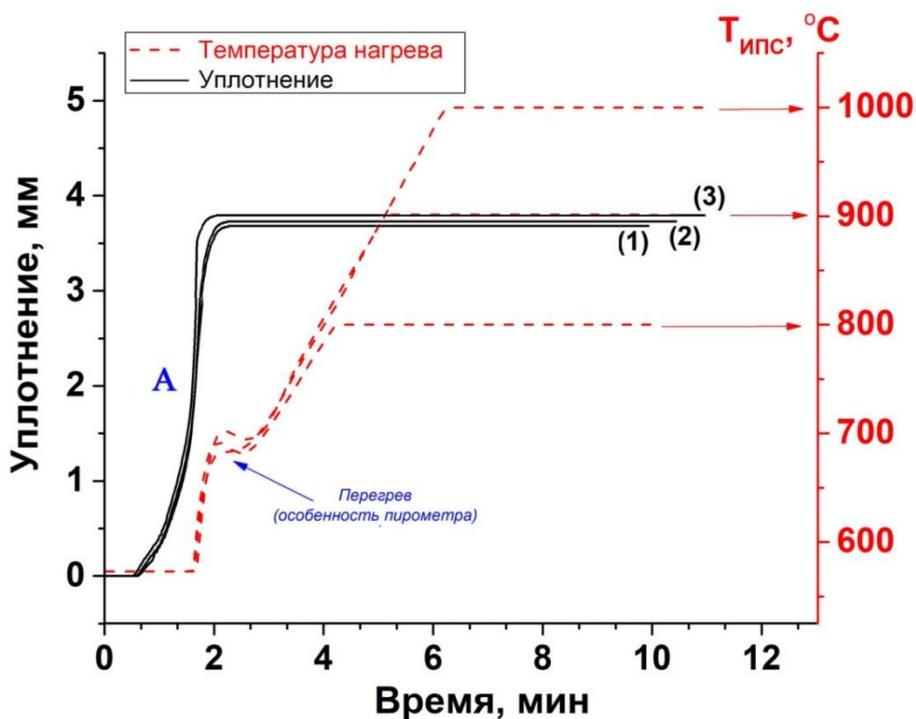


Рисунок 29 – Динамика уплотнения (усадки) высокодисперсного порошка направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , содержащего цезий (~24.3 масс.%), при различных температурах ИПС, °C: (1)- 800; (2)- 900; (3)- 1000 и постоянном давлении прессования 57.3 МПа

Величина уплотнения (усадка по высоте) высокодисперсного порошка направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , содержащего цезий (~24.3 масс.%), при повышении температуры ИПС консолидации изменяется линейно, но незначительно (рисунок 31).

Из рентгенограмм (рисунок 32) видно, что в условиях ИПС исходный порошок гидратированного  $\text{CsAlSiO}_4$  претерпевает фазовую трансформацию и переходит в кристаллическую форму поллуцита  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ . Степень кристалличности поллуцита увеличивается с повышением температуры процесса до 900 °C и далее не изменяется вплоть до 1000 °C.

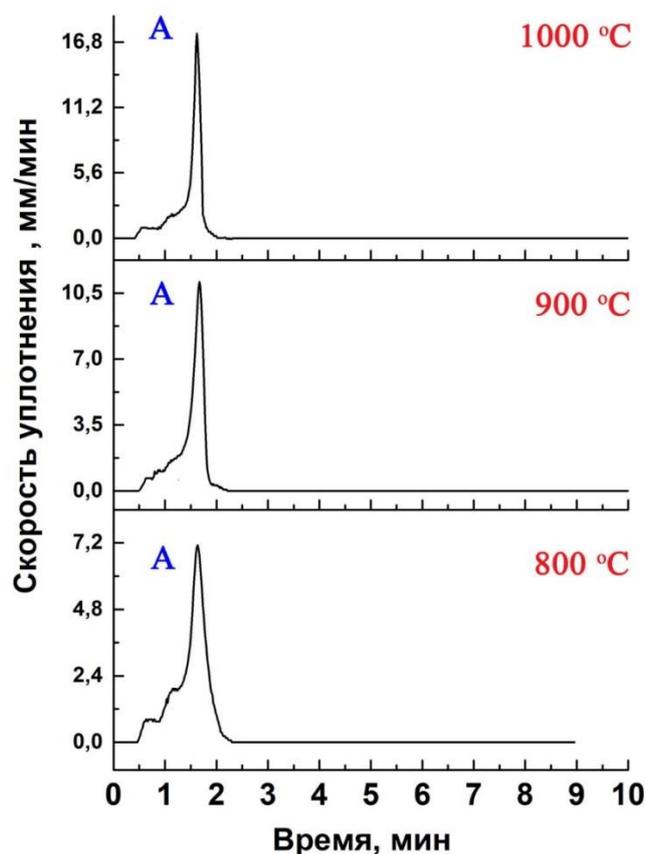


Рисунок 30 – Скорость уплотнения (усадки) высокодисперсного порошка направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , содержащего цезий (~24.3 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 57.3 МПа

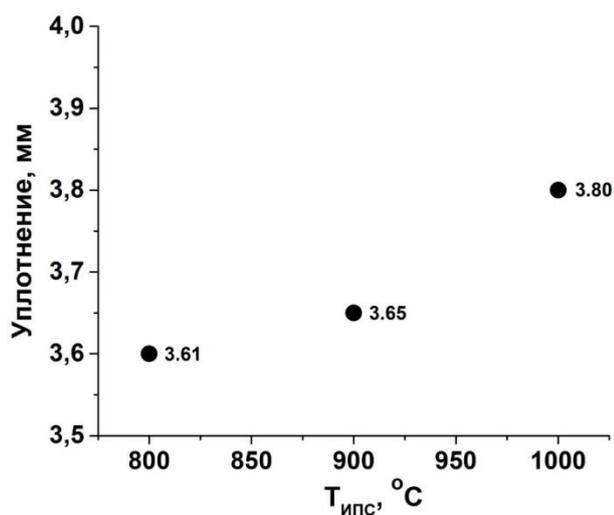


Рисунок 31 - Величина уплотнения (усадки) высокодисперсного порошка направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , содержащего цезий (~24.3 масс.%), при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 57.3 МПа

Состав образцов неоднороден, наряду с поллуцитом из фазы алюмосиликата, не содержащего цезий, формируется кристаллический нефелин  $\text{NaAlSiO}_4$  (минерал изоморфный тридимиту). Образование аморфной стеклоподобной фазы в данных керамических образцах отсутствует, что является их принципиальным отличием от выше изученных образцов на основе природных и синтетических цеолитов (см. рисунки 9 и 15).

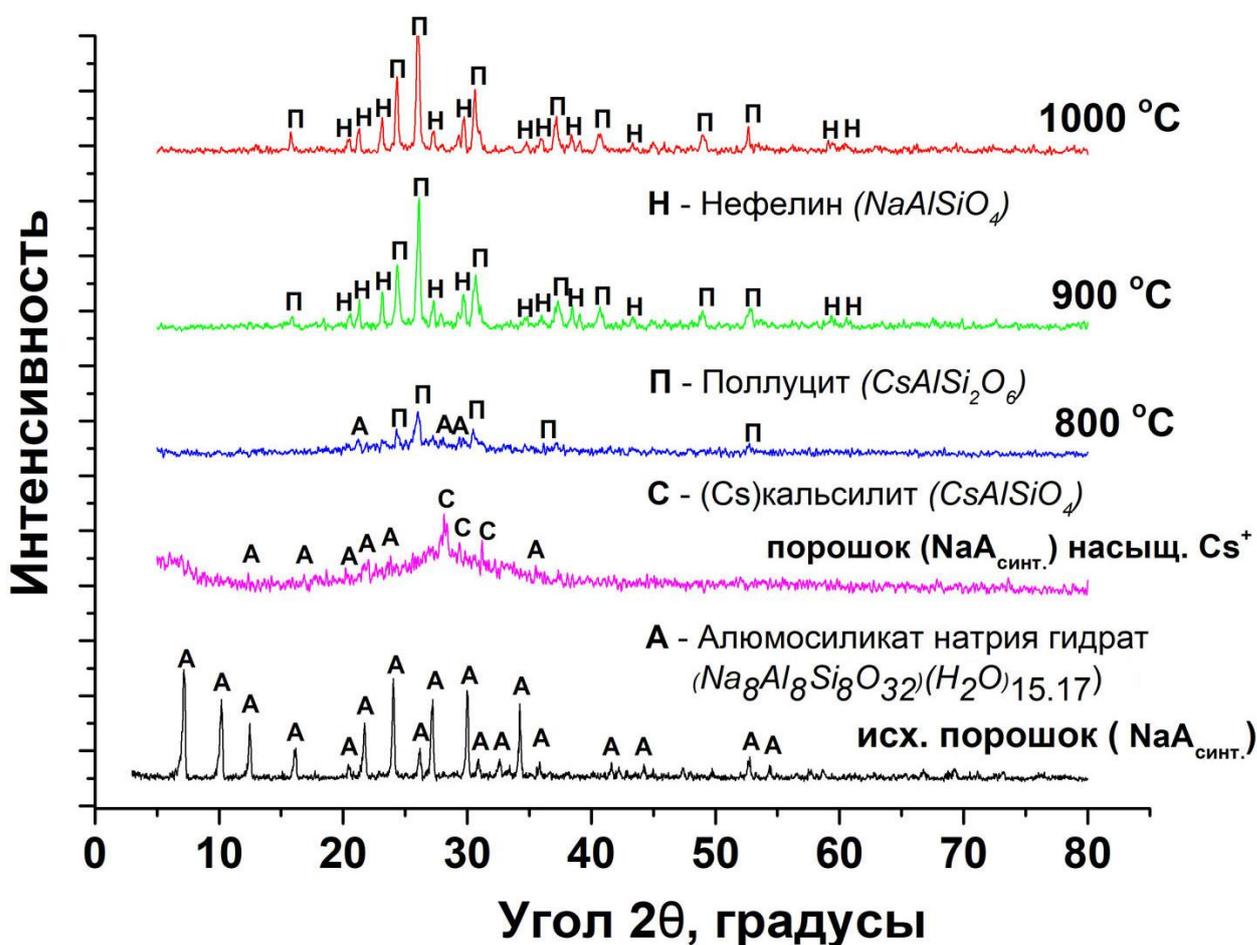
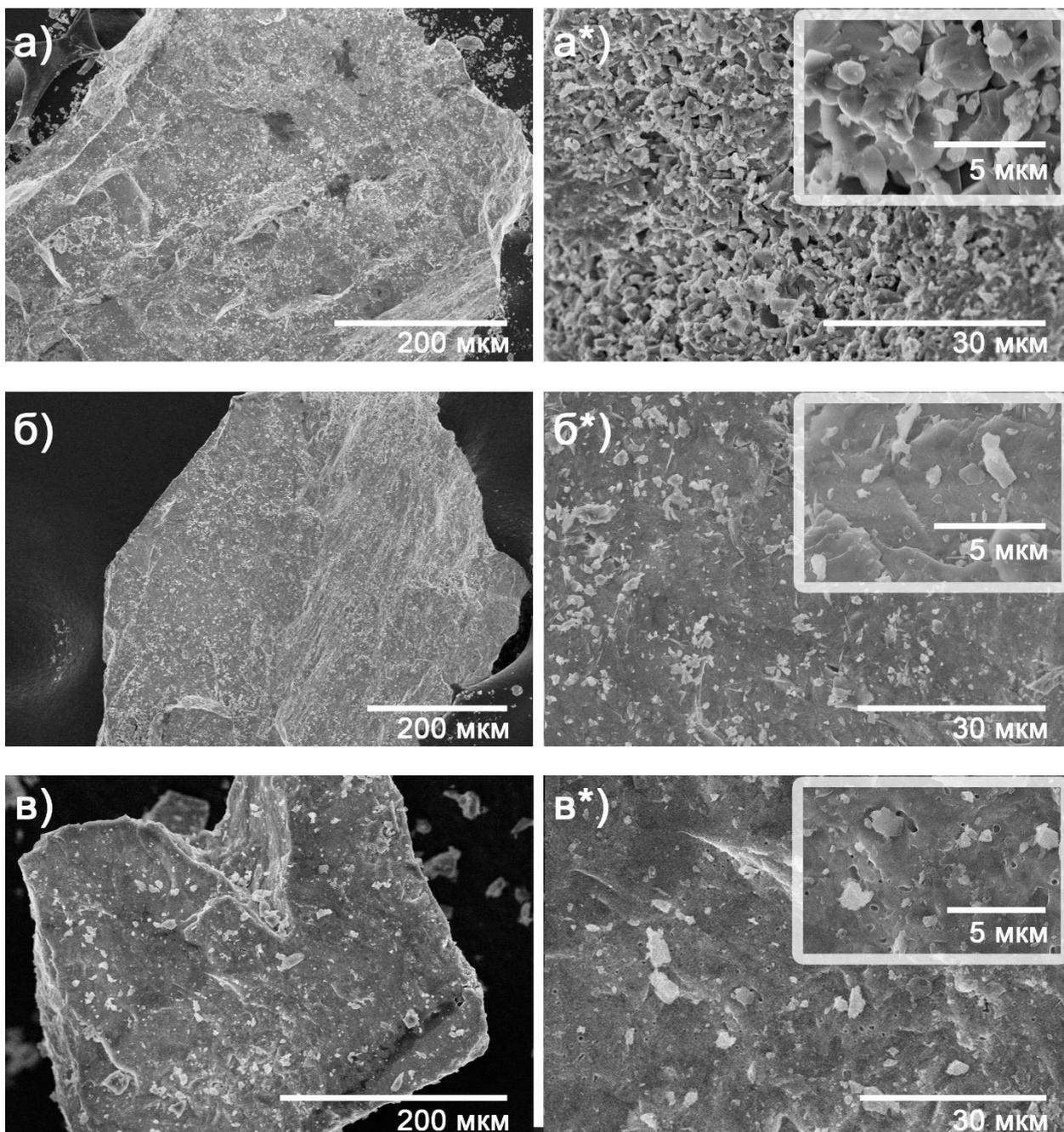


Рисунок 32 – Рентгенограммы исходных порошков направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , его насыщенной цезием (~24.3 масс.%) формы и образцов керамических матриц на его основе, полученных по технологии ИПС при различных температурах

Возможность иммобилизации цезия в структуру поллуцита  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  по технологии ИПС указывает на большие перспективы такого подхода. Это связано с тем, что поллуцит является распространенным природным минералом, содержащим цезий, в пересчете на  $\text{Cs}_2\text{O}$ , до 30-32 масс.% [186]. Синтетическая форма поллуцита в виде керамики, содержащая радиоактивный цезий, имеет ряд исключительных химических, физико-химических, радиационно-физических и других свойств, основными являются высокая температура плавления (1700 °С), радиационная стойкость и гидролитическая устойчивость [90, 187]. В промышленности поллуцитовая керамика является перспективным материалом для селективной иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  [188] и активно используется на ФГУП «ПО «Маяк» для производства активных зон ИИИ [15].

Образцы керамического поллуцита, содержащие до 24.3 масс.% цезия, полученные в настоящей работе по технологии ИПС, характеризуются высокими значениями механической прочности и удельной плотности (таблица 14).

Структура образцов керамических матриц на основе поллуцита (рисунок 33), полученных по технологии ИПС, имеет схожий характер с рассмотренными ранее матрицами на основе природных и искусственных цеолитов. Выявлено, что в ходе ИПС консолидации высокодисперсного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт.}}$ , с размером зерна в пределах 1-2 мкм (рисунок 28), при температуре 800 °С (рисунок 33 а, а\*) формируется керамический компакт структурированного типа, а при более высоких температурах формируется керамика монолитной структуры (рисунок 33 б, б\*, в, в\*).



\*Примечание: увеличенный масштаб изображения.

Рисунок 33 – РЭМ изображения образцов керамических матриц, содержащих ~24.3 масс.% цезия, полученных на основе направленно синтезированного цеолита  $\text{NaA}_{\text{синт}}$  по технологии ИПС при 800 °C (а, а\*), 900 °C (б, б\*) и 1000 °C (в, в\*)

Согласно результатам оценки гидролитической устойчивости полученных керамических матриц, содержащих до 24.3 масс.% цезия (рисунок 34), показано, что скорость выщелачивания цезия для высокотемпературных (900 и 1000 °С) образцов находится в пределах  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сутки. Данные величины скорости на порядок ниже по сравнению со всеми изученными в работе образцами матриц. Этот факт является прямым подтверждением пригодности минералоподобных керамических матриц, в частности, структуры подобной поллукиту, для иммобилизации радионуклидов цезия.

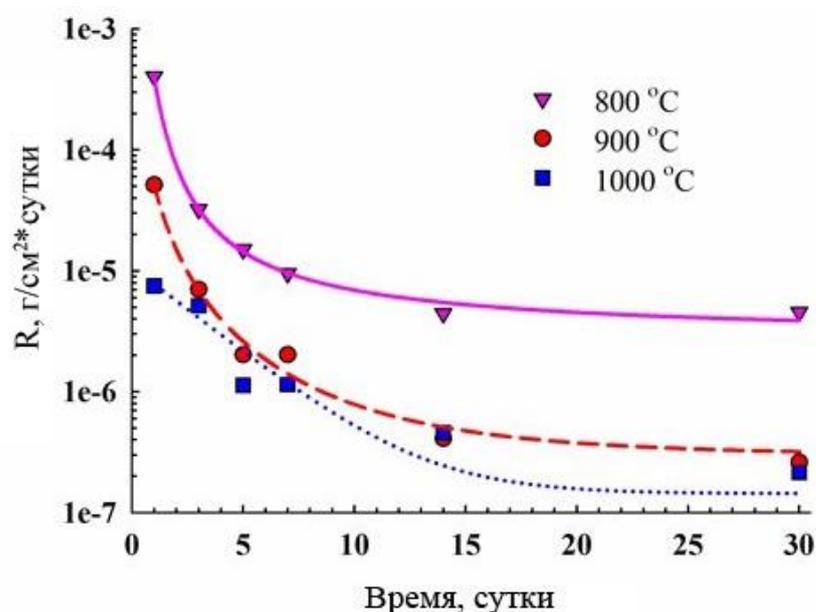


Рисунок 34 – Скорость выщелачивания цезия из образцов керамических матриц, полученных на основе направленно синтезированного цеолита NaA<sub>синт.</sub> по технологии ИПС при различных температурах

### Выводы к главе 3

В главе исследованы особенности динамики уплотнения, изменения фазового состава и структуры, которые происходят в условиях ИПС консолидации порошков цеолитов различного типа (природные, искусственные и направленно синтезированный), содержащих имитатор радиоцезия. Установлено, что динамика спекания природных и

искусственных цеолитов протекает в две стадии, где основное уплотнение порошков вызвано на второй стадии за счет термовоздействия при 800 °С и выше, с постепенной аморфизацией кристаллических фаз алюмосиликатов и образованием плотных матриц монолитной структуры. Напротив, основная усадка направленно синтезированного высокодисперсного цеолита протекает только за счет механического прессования в одну стадию на начальной стадии процесса, а последующий разогрев при 800 °С и выше обеспечивает образование стабильной кристаллической фазы поллуцита  $CsAlSi_2O_6$  в составе плотной керамики. Достигнуто содержание иммобилизованного цезия в матрицах: на основе природных цеолитов ~13.5-20.8 масс.%, искусственных цеолитов ~22.16 масс.%, направленно синтезированного цеолита ~24.3 масс.%. Относительная плотность матриц составляет ~99.9 %, механическая прочность при сжатии - до 734 МПа, скорость выщелачивания цезия в пределах  $<10^{-5}-10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сутки, в зависимости от типа спекаемого цеолита. Прочность связывания цезия в матрицах определяется их фазовым составом и монолитной непористой структурой, за счет аморфизации и образования стеклокерамической фазы при консолидации природных и искусственных цеолитов, а также образования кристаллического поллуцита из направленно синтезированного цеолита в условиях ИПС.

## ГЛАВА 4

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ВИДЕ АКТИВНЫХ ЗОН ИИИ

#### *4.1 Отработка способа и технологических режимов ИПС для получения керамических матриц, содержащих цезий, в виде активных зон в конструкции герметичного контейнера*

В ходе исследования получали плотные матрицы на основе природного цеолита “Чугуевский” (см. главу 3), насыщенного 13.5 масс.% имитатором радиоактивного цезия, путем консолидации данного цеолита непосредственно в стальном герметичном контейнере по технологии ИПС, с целью получения керамических матриц по типу активных зон (сердечников) в герметичной конструкции, отвечающие требованиям изделий ИИИ-закрытого типа. В этой связи эксперимент требовал изменений в технической части традиционного ИПС процесса. В частности, была проведена замена стандартной пресс-формы для спекания порошков на специально изготовленный стальной контейнер с изолированным дном и съемной верхней крышкой (рисунок 35).

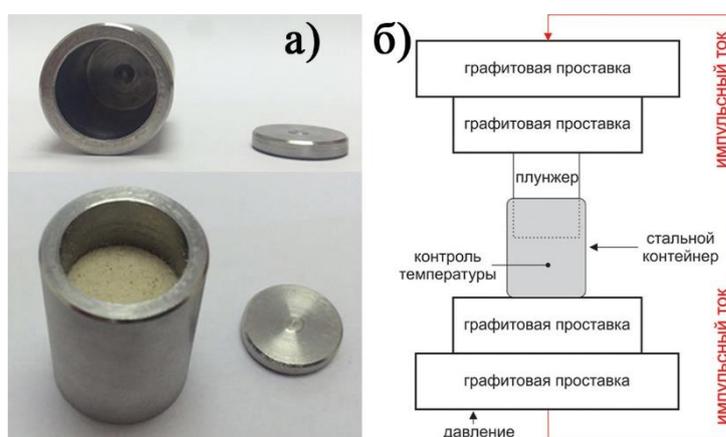


Рисунок 35 – Внешний вид заготовки стального контейнера с крышкой, наполненного порошком цеолита (а) и схема ИПС процесса (б)

ИПС консолидацию проводили по схеме (рисунок 35): 3 г порошка цеолита засыпали в стальной контейнер (сталь марки 40X24Н12СЛ, Россия) с изолированным дном и стальной верхней крышкой (рисунок 31). Контейнер устанавливали в камеру спекания, вакуумировали, затем проводили разогрев. Температура спекания составила 900 и 1000 °С, скорость разогрева регулировали стадиями: 260 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650 °С и выше – 40 °С/мин. Контроль температуры осуществляли оптическими пирометрами, фиксируя показания с разогреваемых и противоположных друг другу стенок стального контейнера на уровне спекаемого материала. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 минут и далее охлаждали до комнатной температуры в течении 30 мин. Давление прессования при спекании составило 24.5 МПа и было постоянным в течении всего процесса. Разогрев спекаемого материала проводили униполярным импульсным током с периодичностью импульсов в режиме On/Off, длительность 12 / пауза 2, длительность одного пакета импульсов 39.6 мс и паузой 6.6 мс. Динамику уплотнения (усадки) порошка при ИПС разогреве оценивали по дилатометрическим зависимостям (рисунок 36).

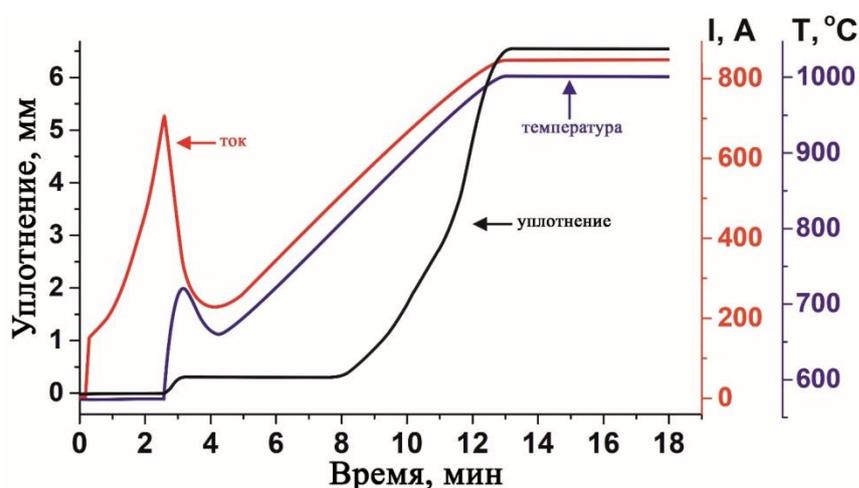


Рисунок 36 – Динамика уплотнения (усадки) порошка цеолита, насыщенного 13.5 масс.% цезием при ИПС консолидации в стальном контейнере при 1000 °С

На рисунке 36 отмечено, что кривые силы тока и температуры разогрева имеют перегибы (максимумы) на начальной стадии ИПС разогрева, что связано с технической невозможностью контроля температуры оптическим пирометром в пределах 0-650 °С в первые 2 минуты процесса, что вызывает перегрев в пределах 50 °С. Далее сила тока и, соответственно, нагрев выравниваются и нарастают планомерно. Уплотнение порошка цеолита при ИПС разогреве происходит в две стадии, как и было показано ранее для данного цеолита (см. главу 3): незначительное - при низкой температуре за счет деформации и перегруппировке частиц под воздействием прессования (механическое воздействие) и удалении несвязанной воды; значительное - при температуре свыше 800 °С за счет активации процессов твердофазного спекания частиц (термическое воздействие), согласно известным механизмам, как классического спекания [177, 178], так и в условиях ИПС [130, 131, 141].

Результатом эксперимента явились образцы контейнеров, содержащих в своем внутреннем объеме плотные матрицы в виде сердечников (рисунок 37). На продольных срезах образцов контейнеров видно, что состав матриц различен и зависит от температуры ИПС процесса.

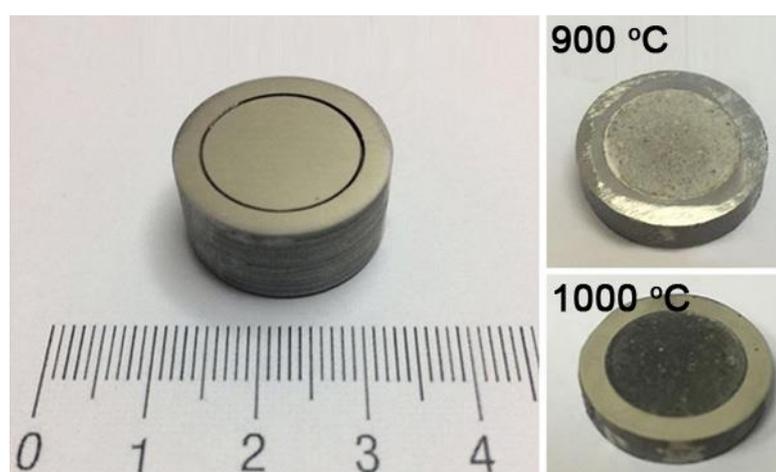


Рисунок 37 – Общий вид образца изделия ИИИ-закрытого типа, полученного по технологии ИПС при различных температурах, включая поперечные срезы образцов

## 4.2 Изучение физико-химических, механических и иммобилизационных характеристик ИПС образцов активных зон ИИИ

Качество полученных образцов изделий по типу ИИИ-закрытого типа, представленных на рисунке 37, оценивали по физико-химическим характеристикам матриц в виде сердечников (таблица 15).

Таблица 15 – Характеристики образцов матриц, содержащих цезий, полученных по технологии ИПС в виде сердечников в стальном контейнере.

№ п/п	Т <sub>ИПС</sub> , °С	ω <sub>Сs</sub> , масс. %		ρ <sub>эксп.</sub> , г/см <sup>3</sup>	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	σ <sub>сж.</sub> , МПа		R <sub>Сs</sub> , г/см <sup>2</sup> ·сутки
		ААС	РФС			до *	после **	
1	900	13.5	12.4	2.035	1.4	123	43	5.56·10 <sup>-3</sup> –7.05·10 <sup>-5</sup>
2	1000			2.429	0.1	477	305	1.37·10 <sup>-4</sup> –7.14·10 <sup>-6</sup>

Примечание: ω<sub>Сs</sub>- массовая доля цезия в объеме исходного порошка до спекания исходя из данных атомно абсорбционной спектрометрии (ААС) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС); R<sub>Сs</sub>- скорость выщелачивания цезия; ρ<sub>эксп.</sub>- экспериментальная плотность; σ<sub>сж.</sub>- предел прочности при сжатии: \*до теста на выщелачивание и \*\*после теста на выщелачивание (выдержка 30 суток в дист. воде при 25 °С).

Согласно результатам РФА, фазовый состав полученных образцов плотных матриц различен и зависит от температуры ИПС. Интенсивность рентгеновских пиков значительно снижается при повышении температуры их спекания, что указывает на вероятную аморфизацию кристаллических фаз морденита и гейландита в составе цеолита, содержащего 13.5 масс.% цезия (рисунок 38). Образец, полученный при 1000 °С, имеет аморфную структуру, что связано с образованием стеклофазы. Пористая структура полученной матрицы при разогреве исчезает (S<sub>уд.</sub> < 0.1 м<sup>2</sup>/г), по причине активации твердофазных процессов при спекании: пластическая деформация, вязкое течение, ползучесть при высокотемпературном разогреве материала [130, 131, 141, 177, 178]. В таких условиях формируется материал монолитной (непористой) структуры с максимальной величиной удельной плотности 2.429 г/см<sup>3</sup> (99.9 % от теор.) и прочностью при сжатии 477 МПа (таблица 15).

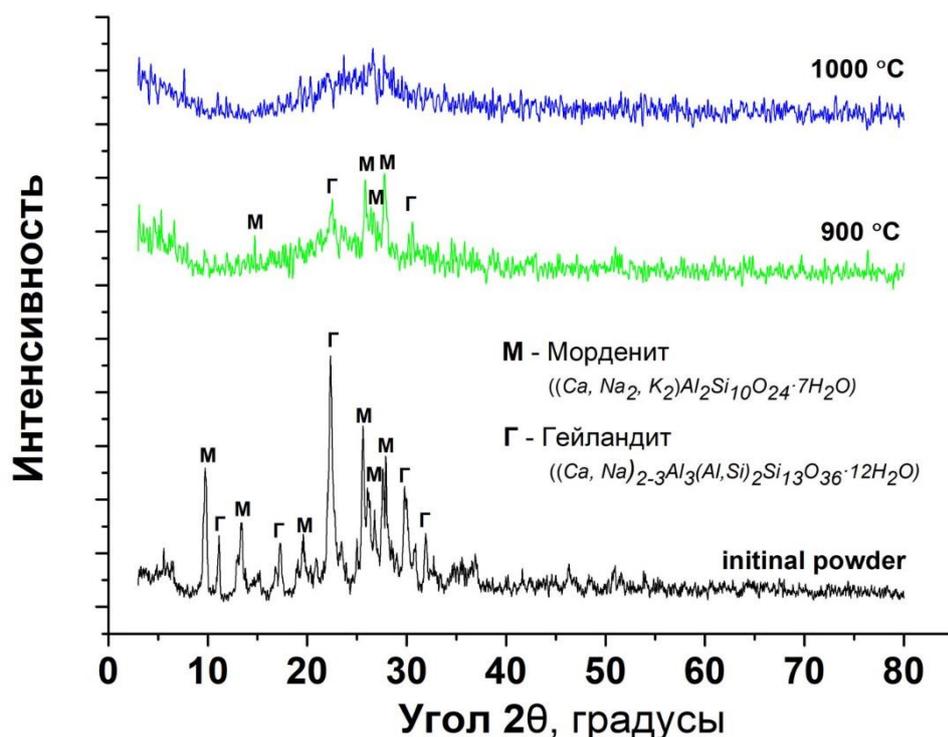


Рисунок 38 – Рентгенограммы исходного порошка природного цеолита и образцов матриц, содержащих ~13.5 масс.% цезия, полученных в виде сердечников в объеме герметичного контейнера по технологии ИПС при различных температурах

Анализ изменений в локальном окружении ионов цезия в результате консолидации при различных температурах порошка цеолита производился с использованием твердотельного  $^{133}\text{Cs}$  MAS ЯМР (рисунок 39). Спектр исходного образца состоит из двух пиков (-52.0 и -98.1 м.д.), соответствующих нахождению цезия в решетках фаз морденита и гейландита, составляющих исходный порошок цеолита по данным РФА (рисунок 38). Спектральная область соответствует гидратированным ионам цезия. Спекание при 900 °С способствует искажению структуры цеолита с преимущественной аморфизацией фазы гейландита. Данные структурные изменения, наряду с удалением части воды из цеолита в результате температурной обработки, приводят к смещению положений максимумов ЯМР спектра (-42.2 и 118.7) относительно исходного цеолита. Дальнейшее

повышение температуры спекания до 1000 °С приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита за счет ее аморфизации, что подтверждается спектром ЯМР с одним широким пиком (5.5 кГц), напоминающим неупорядоченную стеклоподобную структуру. Таким образом, однозначно установлено, что химический сдвиг частоты резонансного поглощения  $^{133}\text{Cs}$  в исходном цеолите соответствует химическому связыванию цезия в кристаллической решетке алюмосиликата, которая идентифицирована по данным РФА (рисунок 38). После ИПС обработки резонансная частота  $^{133}\text{Cs}$  изменяется из-за его локализации в аморфной структуре формируемого сердечника – степень аморфности фаз в составе матриц зависит от температуры процесса, как это было изучено ранее для данного цеолита (рисунок 14).

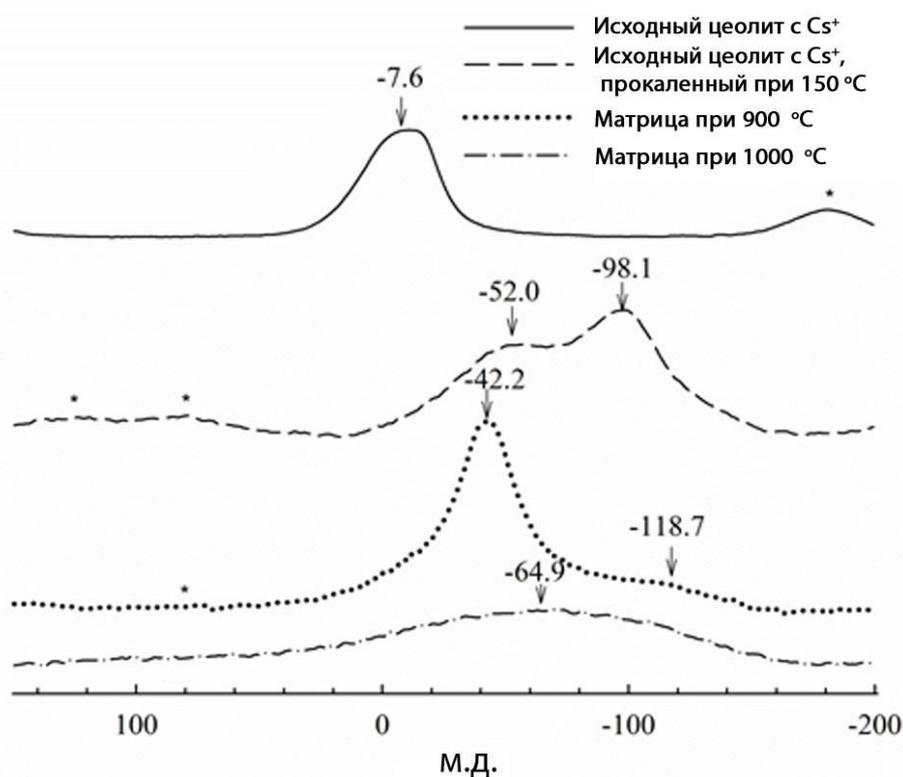


Рисунок 39 – Спектры MAS ЯМР  $^{133}\text{Cs}$  порошков цеолита, содержащих ~13.5 масс.% цезия и керамических матриц на их основе

Указанные эффекты вероятных морфологических изменений полученных образцов плотных матриц подтверждены РЭМ (рисунок 40).

Определено, что при 900 °С частицы порошка цеолита активно спекаются и формируют плотную упаковку  $S_{уд.}$  1.4 м<sup>2</sup>/г (рисунок 40 а, таблица 15). Микроструктура образца аморфного типа, полученного при 1000 °С, представляет собой стеклоподобный монолит (рисунок 40 б), характеристики которого упомянуты выше и указаны в таблице 15. Кроме этого, изучена микроструктура образца плотной матрицы на границе контакта со стенкой стального контейнера. Установлено, что деструкция сердечника и стали в местах их контакта отсутствует. Наблюдается граница раздела в виде расплавленной стали, толщина которой незначительна и составляет менее 700 нм (рисунок 40 в).

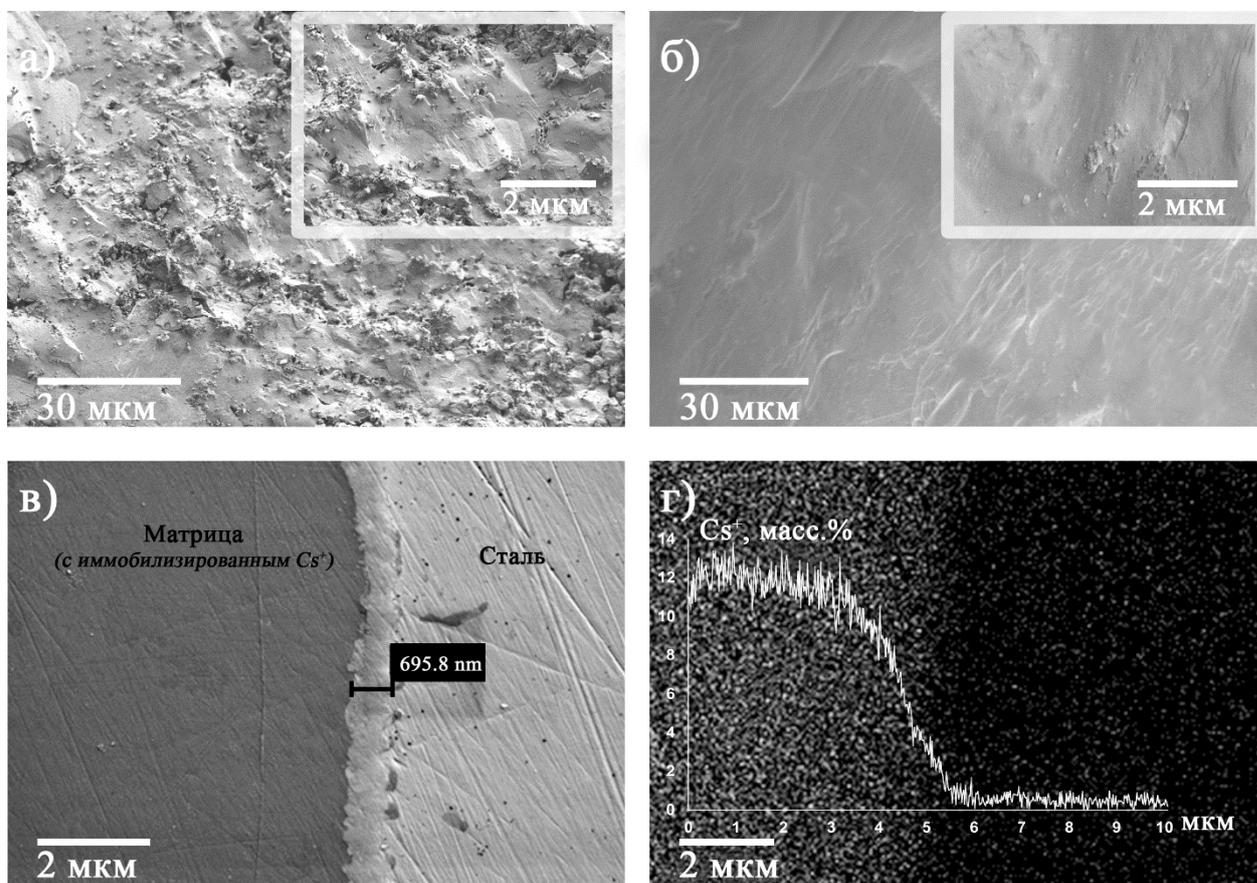


Рисунок 40 – РЭМ изображения образцов матриц, полученных в виде сердечников в объеме стального контейнера по технологии ИПС при 900 °С (а), 1000 °С (б), в том числе, снимок в месте контакта сердечник-сталь для высокотемпературного образца (в), включая ЭДС-микроанализ (г) на распределение цезия в данной конструкции в масс. %

По результатам ЭДС с поверхности продольного среза полученного изделия определено, что диффузия цезия из объема сердечника в сталь полностью отсутствует (рисунок 40 г). На поверхности стали наблюдаются лишь микроколичества цезия, которые представляют собой примесь, образованную в ходе подготовки образца к анализу (шлифовка, полировка). Согласно ЭДС спектру и карте распределения элементов показано, что цезий включен в состав алюмосиликатной матрицы и распределен равномерно по ее поверхности в количестве до 12.16 масс.% (рисунок 41, таблица 16).

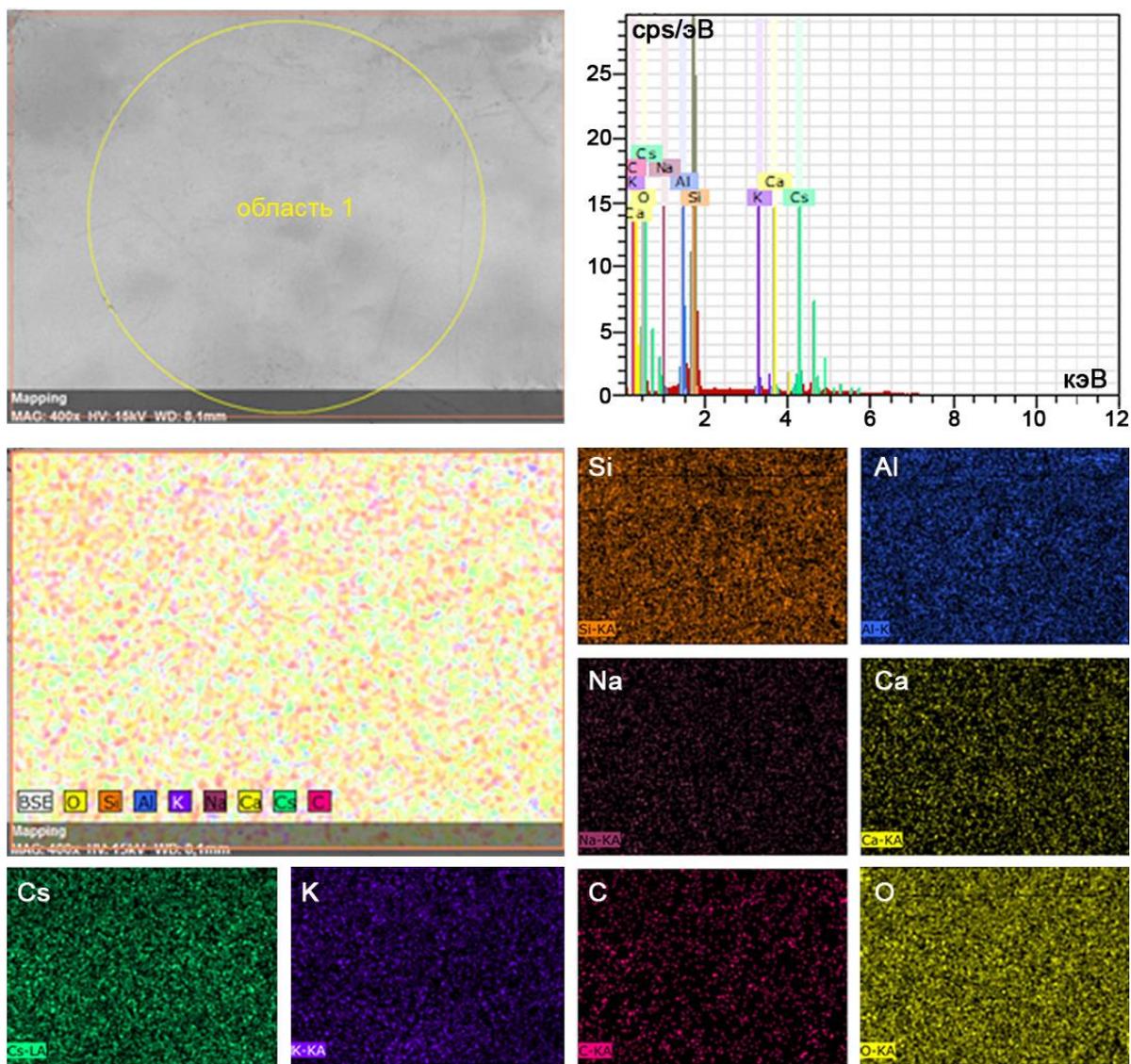


Рисунок 41 – ЭДС (карта распределения элементов) поверхности образца матрицы, полученной в виде сердечника в объеме стального контейнера по технологии ИПС при 1000 °С

Таблица 16 – Количественный элементный анализ с области поверхности матрицы исследуемой конструкции по методу ЭДС (область 1, рисунок 41)

Элемент	O	Si	Cs	Al	K	C	Ca	Na	Ошибка
Содержание, масс.%	46.91	30.24	12.16	6.74	1.76	1.05	0.95	0.19	±0.9%

В работе проведена оценка гидролитической устойчивости полученных образцов матриц, что является основным эксплуатационным показателем качества в виде сердечников радионуклидного наполнения в конструкциях ИИИ. По результатам установлено, что образец матрицы, полученный ИПС при 1000 °С, содержащий 13.5 масс.% цезия, наиболее устойчив к выщелачиванию. Скорость выщелачивания цезия из его объема составляет в пределах  $7.14 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки (рисунок 42, таблица 15).

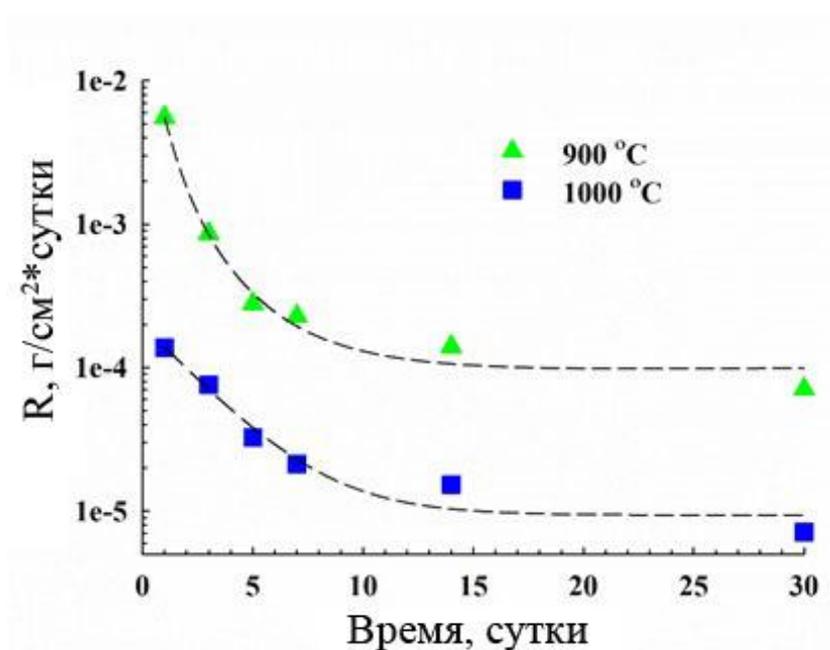


Рисунок 42 – Скорость выщелачивания (13.5 масс.%) цезия из образцов матриц, полученных в виде сердечников в объеме стального контейнера по технологии ИПС при различных температурах

Очевидно, что низкая скорость выщелачивания цезия из высокотемпературного образца связана с образованием стеклофазы в составе

матрицы, как показано на РФА (рисунок 38), которая изолирует и прочно фиксирует цезий в своем объеме. Наоборот, кристаллическая фаза природного алюмосиликата в составе образца керамической матрицы, полученной при 900 °С, не обеспечивает достаточной иммобилизации цезия. Кроме этого, данный образец керамики теряет свою механическую стабильность после длительного контакта с испытуемым раствором, до значений менее 50 МПа (таблица 15), ниже установленных ГОСТ Р 50926-96 и ISO 6961:1982. Высокотемпературный образец сохраняет свои прочностные характеристики в высоких переделах более 300 МПа (таблица 15).

#### ***4.3 Сравнение эксплуатационных характеристик ИПС образцов активных зон ИИИ с требованиями ГОСТ и мировыми аналогами***

Сравнительный анализ качественных характеристик полученного в работе образца матрицы в виде активной зоны ИИИ и требований нормативного документа по отвержденным радиоактивным отходам показал, что ИПС способ обеспечивает получение изделия высокого качества. Полученный образец матрицы стеклокерамического типа плотностью 99.8 % (от теоретической) имеет высокие показатели основных характеристик и соответствует нормативным требованиям, представленным в таблице 17.

По результатам сравнительного анализа основных характеристик, разработанных в исследовании образцов матриц с цезием, а также технологических режимов их получения, с известными в литературе аналогами (таблица 18) установлено, что технология ИПС является более технологически привлекательной по сравнению с традиционными методами спекания. Температурные режимы ИПС спекания матриц ниже, время цикла разогрева и выдержки минимальное. Основные качественные характеристики исследуемых матриц в большинстве случаев превосходят аналогичные параметры аналогов, представленных в широком доступе литературе.

Таблица 17 – Показатели качества отвержденных радиоактивных отходов согласно нормативным требованиям в сравнении с матрицей, полученной в виде активной зоны ИИИ, по технологии ИПС

Параметр \ Значение	Образец по ГОСТ Р 50926-96	Матрица, полученная ИПС при 1000 °С	Метод контроля
Химическая устойчивость (скорость выщелачивания): $^{133}\text{Cs}$ , г/см <sup>2</sup> ·сутки	не более $10^{-5}$	$7.14 \cdot 10^{-6}$	ГОСТ Р 52126-2003 (ISO 6961:1982)
Механическая прочность при сжатии, МПа	не менее 9	477	Испытания на разрывной машине
Термическая устойчивость (отсутствие изменений структуры и химического состава при температуре), °С	не менее 550	до 1000	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия
Однородность структуры в объеме стеклоблока	Однородная	Однородная	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия

Таблица 18 – Примеры известных аналогов твердотельных матриц для иммобилизации цезия, получаемых различными методами

Тип матриц	$\sigma_{сж.}$ , МПа	$R_{\text{Cs}}$ , г·см <sup>-2</sup> ·сутки <sup>-1</sup> г·м <sup>-2</sup> ·сутки <sup>-1*</sup>	$\rho_{\text{экеп.}}$ , г/см <sup>3</sup>	Метод спекания	Режимы спекания
<b>Образцы матриц, синтезированные традиционными методами (литературные данные)</b>					
CsMgPO <sub>4</sub> [189]	-	$3 \times 10^{-4}$	3.35	SPS (ИПС)	900 °С, 70 МПа, 10 мин
Cs <sub>2</sub> Zr <sub>1.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [189]	-	$4 \times 10^{-6}$	3.35	SPS (ИПС)	900 °С, 70 МПа, 10 мин

Продолжение таблицы 18

$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [190]		$10^{-2*}$	-	ХП со спеканием	750 °С, 50 МПа, 10 ч
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [191]	-	$10^{-3*}$	2.35-2.4	Спекание без давления	1200 °С, 4 ч
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (стекло) [192]	-	$10^{-2} - 10^{-3*}$	2.3-2.35	Спекание без давления	1000~1200 °С, 2 ч
$(\text{K,Cs})\text{MgPO}_4$ [193]	-	$2.66 \times 10^{-5}$	-	Спекание без давления	1150-1200 °С, 1-0.5 ч
$\text{CsFeP}_2\text{O}_7$ [194]		$2-4 \times 10^{-6}$	2.6-2.7	Спекание без давления	Скорость нагрева 11°С/мин, 950°С 0.5 ч.
$\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ [195]		$1.1 \times 10^{-2*}$	2.7	Спекание без давления	950 °С и 1150 °С в течение 3 часов в атмосфере $\text{N}_2$
$\text{BaCs}_{0.28}\text{Fe}_{0.82}\text{Al}_{1.46}\text{Ti}_{5.72}\text{O}_{16}$ [196]		$5 \cdot 10^{-3*}$	95 % (от теоретической)	ХП со спеканием	100 МПа, 15 ч при 1250 °С
Поллуцит ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ )[90]	18.00	0.133*	1.931	ГП	1000 °С, 60 МПа, 3 ч
Поллуцит ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ )[90]	50.21	0.093*	2.780	ГП	750 °С, 35 МПа, 3 ч
Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [197]	$207.3 \pm 9.5$	-	$99.8 \pm 0.8\%$ . (от теоретической)	ХП со спеканием	100 МПа, 1150 °С, 2 ч, 4 °С/мин
<b>Образцы матриц, синтезированные в рамках настоящего исследования</b>					
Поллуцитовая керамика на основе синтетического цеолита NaA	$732 \pm 10$	$7.52 \cdot 10^{-6} - 2.14 \cdot 10^{-7}$	2.756	SPS (ИПС)	1000 °С, 5 мин, 57 МПа

Продолжение таблицы 18

Керамические матрицы с цезием на основе искусственных NaA [198]	492	$5.53 \cdot 10^{-5}$ – $2.41 \cdot 10^{-6}$	2.629	SPS (ИПС)	1000 °С, 5 мин, 25 МПа
Стеклокерамика на основе природных минеральных алюмосиликатных фаз [199-201]	477±10	$1.50 \cdot 10^{-4}$ – $5.95 \cdot 10^{-5}$	2.429	SPS (ИПС)	1000 °С, 5 мин, 25МПа

Примечание:  $\sigma_{сж.}$  - предел прочности при сжатии;  $R_{Cs}$  - скорость выщелачивания цезия;  $\rho_{эксп.}$  - экспериментальная плотность.

#### Выводы к главе 4

В главе исследован способ получения плотных керамических и стеклокерамических матриц на основе природного цеолита, содержащих 13.5 масс.% имитатора радиоцезия, в объеме герметичного стального контейнера с применением технологии ИПС. Получены образцы матриц в виде недиспергируемых активных зон (сердечников) в конструкции изделия, подобно ИИИ-закрытого типа. Показано, что способ обеспечивает формирование сердечников в герметичном контейнере в одну стадию, температура спекания не превышает 1000 °С, время разогрева и выдержки при максимальной температуре составляет 13 и 5 минут, соответственно. Определено, что в процессе ИПС происходит аморфизация кристаллических минеральных фаз природного цеолита с образованием керамических или стеклокерамических матриц монолитной (непористой) структуры, с достигаемой относительной плотностью ~99.9 % и прочностью при сжатии в пределах 477 МПа. Матрицы обеспечивают прочную фиксацию равномерно распределенного в объеме цезия и имеют низкие скорости его выщелачивания в пределах  $7.14 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сутки. Подтверждено, что диффузия цезия из объема сердечника в стальную конструкцию и, соответственно за ее пределы, отсутствует. Методом MAS ЯМР <sup>133</sup>Cs доказано, что химическое связывание цезия в матрицах определяется их

кристаллическим или аморфным фазовым составом. Установлено отсутствие деструкции и деформации сердечника и стали, в том числе на границе их контакта при указанных условиях ИПС разогрева. Сравнительным анализом эксплуатационных свойств полученных матриц с требованиями ГОСТ Р 50926-96 обосновано их соответствие требованиям и выявлены ключевые преимущества перед аналогами, получаемыми традиционными способами.

Результат исследования указывает на перспективность разработки промышленного способа изготовления ИИИ-закрытого типа с применением технологии ИПС. Подобные изделия могут выступить альтернативной заменой промышленно производимых ИИИ торговых марок RSL, ИГИ-Ц, М37С, ГИД-Ц (пр-во Россия) на основе менее безопасного  $^{137}\text{CsCl}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые исследована динамика консолидации порошков природных и синтетических (искусственных и направленно синтезированного) цеолитов, содержащих 13.5-24.3 масс.% цезия, установлено, что механизм их уплотнения (усадки) зависит от температуры и давления прессования ИПС и протекает в несколько этапов, вызванных механическим и термическим воздействием, последний вносит основной вклад в процесс консолидации. Показано, что уплотнение цеолитов с образованием твердотельных матриц с относительной плотностью 99.9 % достигается при температуре ИПС не более 1000 °С, давлении прессования до 57.3 МПа и общем времени разогрева и выдержки в пределах 10-12 минут.

2. Установлено, что при ИПС консолидации фазовый состав порошков цеолитов, содержащих цезий, изменяется путем аморфизации кристаллических алюмосиликатных фаз природных и искусственных цеолитов с образованием стеклокерамики при температуре свыше 800 и 850 °С, соответственно, а для направленно синтезированного цеолита отмечена трансформация алюмосиликатной фазы в кристаллический поллучит  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  при 800 °С и выше. Определено, что структура матриц изменяется при повышении температуры ИПС от пористой до монолитной.

3. Экспериментально определено, что разработанные матрицы характеризуются высокими показателями прочности при сжатии ( $\sigma_{\text{сж.}}$  в пределах 490-732 МПа) и гидrolитической устойчивости ( $R_{\text{Cs}}$  в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сутки), что соответствует ГОСТ Р 50926-96. Установлено, что эффективность иммобилизации цезия в объеме матриц зависит от их фазового состава, который определяется типом исходного цеолита и температурой ИПС. Показано, что наиболее прочное связывание цезия достигнуто в стеклокерамике на основе природных и искусственных цеолитов, а также в керамическом поллучите  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , изготовленным из направленно синтезированного цеолита.

4. Впервые установлены физико-химические основы современного ИПС способа консолидации природного цеолита, содержащего цезий, в объеме контейнера из радиационно устойчивой стали с образованием стеклокерамических матриц. Показано, что способ обеспечивает изготовление твердотельных матриц в виде активных зон с цезием в конструкции ИИИ-закрытого типа с использованием доступного сырья при относительно невысокой температуре (не более 1000 °С) и коротком времени цикла спекания (10-12 минут), обладающих высокими эксплуатационными свойствами согласно ГОСТ Р 50926-96.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tokita M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology / Tokita M. // Journal of the Society of Powder Technology, Japan – 1993. – Vol. 30 – № 11 – P.790–804.
2. Петьков В.И. Иммобилизация цезия в минералоподобные матрицы со структурой тридимита, коснарита, лангбейнита / Петьков В.И., Асабина Е.А., Лукутцов А.А., Корчемкин И.В., Алексеев А.А., Демарин В.Т. // Радиохимия – 2015. – Т. 57 – № 6 – С.540–546.
3. Корчемкин И.В. Иммобилизация цезия в фосфатную керамику со структурой  $\beta$ -тридимита / Корчемкин И.В., Болдин М.С. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского – 2014. – Т. 1 – № 1 – С.104–109.
4. Орлова А.И. Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  / Орлова А.И., Корытцева А.К., Канунов В.Н., Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Сахаров Н.В., Болдин М.С., Нохрин А.В. // Неорганические материалы – 2012. – Т. 48 – № 3 – С.313–317.
5. Орлова А.И. Фосфорсодержащие соединения цезия со структурой поллуцита. Получение высокоплотной керамики и ее радиационные испытания / Орлова А.И., Трошин А.Н., Михайлов Д.А., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Скуратов, В.А. Кирилкин Н.С. // Радиохимия – 2014. – Т. 56 – № 1 – С.87–92.
6. Clark B.M. Microstructures of Melt-Processed and Spark Plasma Sintered Ceramic Waste Forms / Clark B.M., Tumurugoti P., Amoroso J.W., Sundaram S.K., Brinkman K.S., Marra J.C. // Metallurgical and Materials Transactions E – 2014. – Vol. 1 – № 4 – P.341–348.
7. Моисеев А.А. Цезий-137 в биосфере / А. А. Моисеев, П. В. Рамзаев – М.: Атомиздат, 1975. – 184с.

8. Цезий / под ред. В.Е. Плющев. – Издательство иностранной литературы, 1963. – 231с.
9. Василенко И.Я. Радиоактивный цезий / Василенко И.Я., Василенко О.И. // Энергия: экономика, техника, экология – 2001. – № 7 – С.16–22.
10. Химия долгоживущих осколочных элементов / Н. М. Сеницын, Г. В. [и др]. – Под ред. акад. А. В. Николаева. – М.: Атомиздат, 1970. – 326 с.
11. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / – Химия, Москва-Ленинград, 1964. – 248–249с.
12. Моисеев А.А.Цезий-137. Окружающая среда. Человек. / А. А. Моисеев – М.: Энергоиздат, 1985. – 120с.
13. Applications of Ionizing Radiation / edited by Y. Sun, A.G. Chmielewski. – Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. Vol. 1– 244p.
14. Applications of Ionizing Radiation / edited by Y. Sun, A.G. Chmielewski. – Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. Issue. 2– 516p.
15. Алой А.С. Источники гамма-излучения с цезием-137: свойства, производство, применение. / А. С. Алой, С. В. Баранов, М. В. Логунов – Озерск: ПО “Маяк,” 2013. – 231с.
16. Сытин В.П. Радиоактивные источники ионизирующих излучений / В. П. СЫТИН, Ф. П. Теплов, Г. А. Череватенко – Москва: Энергоатомиздат, 1984.– 128с.
17. Stachowicz W. Department of Atomic Energy, Government of India / Stachowicz W., Malec-Czechowska K., Dancewicz A.M., Szot Z., Chmielewski A.G. // Accredited laboratory for detection of irradiated foods in Poland. Radiation Physics and Chemistry. – 2002. – № 63 – P.427–429.
18. Chmielewski A.G. Radiation decontamination of herbs and spices / Chmielewski A.G., Migdał W. // Nukleonika. – 2005. – Vol. 50 – № 4 – P.179–184.

19. Trowbridge T.D. Will Food Irradiation Help Fight World Hunger? / Trowbridge T.D. // Chemical Engineering Progress – 1988. – №5. – P.30
20. Snyder O.P. Food Irradiation Today / Snyder O.P., Poland D.M. // Hospitality Institute of Technology and Management – 1995.
21. Чиж Т.В. Радиационная обработка как технологический прием в целях повышения уровня продовольственной безопасности / Чиж Т.В., Козьмин Г.В., Полякова Л.П. // Вестник Российской академии естественных наук. – 2011. – № 4 – P.44–49.
22. Report of the joint FAO/IAEA/ WHO Expert Committee Wholesomeness of Irradiated Food TRS №659, WHO – 1981. – P.1-36.
23. Council N.R. Radiation Source Use and Replacement: Abbreviated Version / N. R. Council – Washington, DC: The National Academies Press, 2008.
24. Radiation Sources in the United States and their Uses and Origins / National Academy Press, Washington, 2008. – 219p.
25. Патент РФ №94000541/14 27.11.1997. Способ облучения биологических объектов, в частности крови и ее компонентов // Патент России №94000541/14, 27.11.1997 / Эльяш С.Л., Калиновская, Н.И. Сведенцов Е.П.
26. Плющиков В.Г., Семеев О.Г. Использование ионизирующих излучений в агропромышленном комплексе. Радиационная экспертиза объектов сельскохозяйственного производства. Учебно-методическое пособие по курсу «Сельскохозяйственная радиоэкология» – М.: Изд. РУДН, 2007. – 64с.
27. Pomper M., Murauskaite E., Coppin T. Promoting Alternatives to High-Risk Radiological Sources: The Case of Cesium Chloride in Blood Irradiation Radiological Sources: radiation in ABC Member Centers / March 2014. – №19 – P.1–33.
28. Dash A. Fabrication of Cesium-137 Brachytherapy Sources / Dash A., Varma R.N., Ram R., Saxena A.R., Mathakar A.R., Avhad B.G., Sastry K.V.S.,

Sangurdekar P.R., Venkatesh M. // *Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals*. – 2009. – Vol. 24 – № 4 – P.489–502.

29. Okumura T. The Material flow of Radioactive Cesium-138 in the US 2000 / T. Okumura – 2003. – 57p.

30. Scheers L. “Multiphase flow meter for on-line determination of the flow rates of oil, water and gas”, IAEA, AGM report, / L. Scheers – Vienna, 1998. – P.106-111.

31. Назипов Р.А. Основы радиационного неразрушающего контроля / Р. А. Назипов, А. С. Храмов – Методические пособие. – Казанский государственный университет. – 2008.– 66с.

32. Jarad F.A. The application of radiation sources in the oil and gas industry and shortages in their services / Jarad F.A. // *Atoms for Peace: An International Journal*. – 2009. – Vol. 2 – № 4 – P.338–349.

33. Abu-Jarad F., Fageeha O., Al-Sairi A., Nassar R. Radiation-based technologies in the oil & gas Industry. *EnviroArabia*. The 5th Speciality Conference on Environmental Progress in Oil and Petrochemical Industries, Bahrain, 22-25 April 2007 г.

Беланова Е.А., Ремизов М.Б., Харлова А.Г., Игнатовский С.С. Исследование взаимного влияние оксидов цезия, лития и натрия на свойства цезийалюмофосфатных стекол. 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012»: Дмитровград, 1-19 октября 2012 г. – 197с. Тезисы докладов. – Дмитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – 512 с.

34. Gursharan S. Radioisotope Sealed Source Applications in Industry / Gursharan S. // *IAEA Bulletin*. – 2001. – Vol. 16 – № 4. – P.38-47.

35. Юмашев В.М. Актуальность применения трансмиссионной и эмиссионной компьютерных томографий для контроля радиоактивных объемов / Юмашев В.М., Кузелев Н.Р., Самосадный В.Т. // Научная сессия МИФИ-2001 – С.122–123.

36. Карасев Л.И. Радионуклидные компьютерные томографы. [Электронный ресурс]. URL: [www.armada-ndt.ru/article\\_info.php?articles\\_id=98](http://www.armada-ndt.ru/article_info.php?articles_id=98).

37. IAEA Industrial Process Gamma Tomography / Technical Reports Series № 1589 / IAEA – Vienna, 2008. – P. 1-153.

38. Вайнберг Э.И. Опыт трехмерной компьютерной томографии / Вайнберг Э.И., Цыганов С.Г., Шаров М.М. // В мире НК – 2008. – Т. 312 – № 1 – С.56–59.

39. Security of Radioactive Sources: Interim guidance / – Vienna: IAEA, 2003. – 26p.

40. Фрадкин Г.М. Радиоизотопная энергетика / Г. М. Фрадкин, В. М. Кодюков – М.: Атомиздат, 1973. – 25–34p.

41. ПО «Маяк» Радиоизотопное производство. Краткая история создания и развития / ПО «Маяк» – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО “Маяк”», 2012. – 221с.

42. Nakashima S. Reliability and Traceability in Radiation Calibration / Nakashima S., Eboto F. // Fuji Electric Review. – 2007. – Vol. 53 – № 4 – P.118–122.

43. Minniti R. NIST Quality Manual, Ionizing Radiation Detector / R. Minniti – Gaithersburg, MD., 2011. – P.1-31

44. Charlesby A. The degradation of cellulose by ionizing radiation / Charlesby A. // Journal of Polymer Science. – 1955. – Vol. 15 – № 79 – P.263–270.

45. Chmielewski A.G. Progress in radiation processing of polymers. / Chmielewski A.G., Haji-Saeid M., Ahmed S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2005. – № 236 – P.44–54.

46. Chmielewski A.G. Chemical-radiation degradation of natural oligo-amino-polysaccharides for agricultural application / Chmielewski A.G., Migdal W., Swietoslowski J., Swietoslowski J., Jakubaszek U., Tarnowski T. // Radiation Physics and Chemistry. – 2007. – Vol. 76 – № 11 – P.1840–1842.

47. Chmielewski A.G. Recent developments in the application of electron accelerators for polymer processing / Chmielewski A.G., Al-Sheikhly M., Berejka A.J., Cleland M.R., Antoniak M. // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 94 – № 1 – P.147–150.

48. Remeui W.C. Executive Strategy Plan for Beneficial Uses Program Cesium-137 Sewage Sludge Irradiation / DOE/NE-0014 / W. C. Remeui – 1981.

49. Ojovan M.I. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation / M. I. Ojovan, W. E. Lee – Elsevier Inc., Oxford, 2005. – 1–8p.

50. Caurant D. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes / D. Caurant, P. Loiseau, O. Majerus, V. Aubin-Chevaldonne, I. Barez – New York, St: Nova Science Publisher, 2009. – 455p.

51. Caurant D. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes / D. Caurant, P. Loiseau, O. Majerus, V. Aubin Chevaldonne, I. Bardez / publish. D. Caurant. – Nova Publishers, 2009. – 359p.

52. Ojovan M.I. An Introduction to Nuclear Waste Immobilization / M. I. Ojovan, W. E. Lee – Elsevier Ltd., 2014. Second Edition – 362p.

53. Vijayalakshmi M. Materials Response Under Irradiation New York: Elsevier Inc., 2017. – 615–650p.

54. ГОСТ Р 50926-96. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. – Москва, 1996. – 8p.

55. Лаверов Н.П. Стекла для иммобилизации отходов низкого и среднего уровней радиоактивности / Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов. Б.С. // Геология рудных месторождений. – 2013. – Т. 55 – № 2 – С.87–113.

56. Weber W.J. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition / Weber W.J., Ewing R.C., Angell C.A., Arnold G.W., Cormack A.N., Delaye J.M., Griscom D.L., Hobbs L.W., Navrotsky A., Price D.L., Marshall Stoneham, A. Weinberg M.C. // Journal of Materials Research. – 1997. – Vol. 12 – № 8 – P.1946–1978.

57. Bureau G. Molecular Dynamics Study of Structural Changes Versus Deposited Energy Dose in a Sodium Borosilicate Glass / Bureau G., Delaye J.M., Peugeot S., Calas G. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms . – 2008. – Vol. 266 – № 12 – P.2707–2710.

58. Дубков С.А. Рождение и становление отечественной технологии остекловывания высокоактивных отходов в печах прямого и электрического нагрева / С. А. Дубков, М. Б. Ремизов – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2015. – 130с.

59. Barton, G V. Radioactive cesium containment. United States: N. 3161601, 1964.

60. Брежнева Н.Е. Синтез и свойства радиоактивных стекол: Сб. Производство изотопов / Н. Е. Брежнева, А. А. Минаев, С. Н. Озиранер, И. Др. / под ред. В.В. Бочкарев. – М.: Атомиздат, 1973. – 247–252с.

61. Сырицкая З.М. Область стеклообразования в системе  $Cs_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  М., 1971. – 48с.

62. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / / под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. – 171с.

63. Зотов А.В. Взаимодействие алюмофосфатного стекла с водой при повышенных температурах / Зотов А.В., Левин К.А., Омеляненко Б.И., Др. И. // Геохимия – 1996. – № 9 – С.891–904.

64. Алой А.С. Новые соединения  $CsAl-Li_{0,5}P_{1,5}O_6$  со структурой поллуцита, образующегося в процессе синтеза и кристаллизации цезийалюмофосфатного стекла / Алой А.С., Кузнецов, Б.С. Трофименко А.В. // Радиохимия. – 2000. – Т. 32 – № 3 – С.254–255.

65. Патент РФ №96102204/25, 20.02.1998. Цезий содержащий алюмофосфат общей формулы  $Cs_2LiAl_2(PO_4)_3$  со структурой поллуцита и способ его получения // Патент России №2104933. 1998. Бюл. № 21 / Алой А.С., Трофименко, А.В. Кольцова Т.И.

66. Алой А.С. Включение цезиевых концентратов и пульп в стеклоподобные и керамические материалы / Алой А.С., Кузнецов Б.С., Трофименко А.В. и др. // Атомная энергия. – 1991. – Т. 70 – № 2 – С.85–88.

67. Беланова Е.А., Ремизов М.Б., Харлова А.Г., Игнатовский С.С. Исследование взаимного влияния оксидов цезия, лития и натрия на свойства цезийалюмофосфатных стекол. 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012»: Дмитровград, 1-19 октября 2012 г. – 197с. Тезисы докладов. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – 512 с.

68. Абакумова Р.А. Водоустойчивость алюмофосфатных стекол с повышенным содержанием оксида цезия / Абакумова Р.А., Алой А.С., Белюстин А.А. и др. // Физика химия стекла. – 1996. – Т. 22 – № 2 – С.174–180.

69. Патент РФ 2011134551/03, 17.08.2011. Стекло для активной части источников ионизирующего излучения на основе  $^{137}\text{Cs}$  и способ его изготовления // Патент России № 2479499. 2013. Бюл. № 11 / Алой А.С., Стрельников А.В., Трофименко А.В., Баранов С.В., Харлова А.Г., Яковлев Н.Г.

70. Кореньков Д.А. Использование стабильных изотопов в сельском хозяйстве // Изотопы в СССР. 30 лет производства и применения изотопов в СССР / Д. А. Кореньков, Н. Н. Борисова, В. В. Зерцалов – М.: Атомиздат, 1980. – 18с.

71. Strachan D.M. Glass and Ceramics Materials for Fixation of Megacurie Amounts of pure Cesium-137 / Report ARH-SA-246, CONF-760532-4, 1976. / D. M. Strachan, W. W. Schultz – 1976.

72. Angeli F. Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour / Angeli F., Boscarino D., Gin S., Mea G. Della, Boizot B., Petit J.C. // Physics and Chemistry of Glasses – 2001. – Vol. 42 – P.279- 286.

73. Banerjee D. Role of  $\text{TiO}_2$  on Physico-Chemical Properties of Cesium Borosilicate Glasses / Banerjee D., Sudarsan V., Joseph A., Mishara R.K., Singh

I.J., Watal P.K., Das D. // Journal of the American Ceramic Society – 2010. – Vol. 93 – № 10 – P.3252–3258.

74. Banerjee D. Physicochemical properties of Cs borosilicate glasses containing CaO / Banerjee D., Sudarsan V., Joseph A., Singh I.J., Nuwad J., Pillai C.G.S., Watal P.K., Das D. // Journal of Nuclear Materials – 2011. – Vol. 413 – P.177–182.

75. Banerjee D. Role of glass structure on the chemical durability of alkali borosilicate glasses containing CaO / Banerjee D., Sudarsan V., Watal P.K., Das D. // Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B – 2013. – Vol. 54 – P.95- 100.

76. Eremyashev V.E. Thermal study of rubidium and cesium borosilicate glass / Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M. // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika) – 2017. – Vol. 73 – № 9–10 – P.315–318.

77. Xu Z. Phase separation of cesium from lead borosilicate glass by heat treatment under a reducing atmosphere / Xu Z., Okada T., Nishimura F., Yonezawa S. // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – T. 317 – P.622–631.

78. Farid O.M. An assessment of initial leaching characteristics of alkali-borosilicate glasses for nuclear waste immobilization / Farid O.M., Ojovan M.I., Massoud A., Rahman R.O.A. // Materials. – 2019. – Vol. 12 – № 9.

79. Holand W. Glass Ceramic Technology / W. Holand, G. H. Beall // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. – 2012.– 448p.

80. Caurant D. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes / D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez-Giboire, Q. Arnaud / под ред. D. Caurant. – Nova Publishers, 2009. Nova Publi– 359p.

81. Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes / I. W. Donald – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2010.– 507p.

82. Farnan I. Quantification of actinide  $\alpha$ -radiation damage in minerals and ceramics / Farnan I., Cho H., Weber W.J. // *Nature*. – 2007. – Vol. 445 – № 7124 – P.190–193.

83. Anderson E.B. Ceramics for the Immobilization of Plutonium and Americium: Current Progress of R&D of the V. G. Khlopin Radium Institute. – 2004. – 207-212.p.

84. Cappelletti P. Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites / Cappelletti P., Rapisardo G., Gennaro B. De, Colella A., Langella A., Fabio S., Lee D., Gennaro M. De // *Journal of Nuclear Materials* – 2011. – Vol. 414 – № 3 – P.451–457.

85. Aono H. Cs immobilization using the formation of the glassy phase by the heat-treatment of natural mordenite / Aono H., Takahashi R., Itagaki Y., Johan E., Matsue N. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 508 – P.20–25.

86. Brundu A. Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  / Brundu A., Cerri G. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2015. – Vol. 208 – P.44–49.

87. Kuenzel C. Encapsulation of Cs/Sr contaminated clinoptilolite in geopolymers produced from metakaolin / Kuenzel C., Cisneros J.F., Neville T.P., Vandeperre L.J., Simons S.J.R., Bensted J., Cheeseman C.R. // *Journal of Nuclear Materials* – 2015. – Vol. 466 – P.94–99.

88. Omerašević M. Removal of Cs ions from aqueous solutions by using matrices of natural clinoptilolite and its safe disposal / Omerašević M., Ružić J., Vuković N., Jovanović U., Mirković M., Maksimović V., Dondur V. // *Science of Sintering*. – 2016. – Vol. 48 – № 1 – P.101–107.

89. Ortega L.H. Pollucite and feldspar formation in sintered bentonite for nuclear waste immobilization / Ortega L.H., Kaminski M.D., McDeavitt S.M. // *Applied Clay Science*. – 2010. – Vol. 50 – № 4 – P.594–599.

90. Omerašević M. Safe trapping of cesium into pollucite structure by hot-pressing method / Omerašević M., Matović L., Ružić J., Golubović Ž., Jovanović

U., Mentus S., Dondur V. // Journal of Nuclear Materials – 2016. – Vol. 474 – P.35–44.

91. Li J. Recent advances in the treatment of irradiated graphite: A review / Li J., Dunzik-Gouga M. Lou, Wang J. // Annals of Nuclear Energy. – 2017. – Vol. 110 – P.140–147.

92. Зарипов А.Р. Синтез и исследование физико-химических свойств фосфатов как перспективных материалов для производства источников с  $^{137}\text{Cs}$  / Зарипов А.Р., Слюнчев О.М., Ровный С.И. и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2006. – № 2 – С.18–28.

93. Орлова А.И. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических (тип  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ) и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 2. Свойства: поведение при нагревании, в водных растворах и расплавах солей / Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В. и др. // Радиохимия. – 2005. – Т. 47 – № 3 – С.213–218.

94. Кузнецов Б.С. Исследования возможности стабилизации величины усадки при получении цеолитосодержащей керамики / Отчет НПО РИ. –Инв. № 1919-И керамики / Б. С. Кузнецов А.С. Вишнеvский и др. – 1988.

95. Borovikova E.Y. Relationship between IR spectra and crystal structures of  $\beta$ -tridymite-like  $\text{CsM}_2+\text{PO}_4$  compounds / Borovikova E.Y., Kurazhkovskaya V., Ksenofontov D., Kabalov Y., Pet'kov V., Asabina E. // European Journal of Mineralogy. – 2012. – Vol. 24 – № 5 – P.777–782.

96. Kuznetsov R.A. A polyphase geoceramic matrix for joint immobilization of the strontium-cesium and rare earth fractions of high-level waste / Kuznetsov R.A., Platonova N. V., Bogdanov R. V. // Radiochemistry. – 2015. – Vol. 57 – № 2 – P.200–206.

97. Zaripov A.R. Synthesis and study of the phosphate  $\text{Cs}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  / Zaripov A.R., Orlova V.A., Pet'kov V.I., Slyunchev O.M., Galuzin D.D., Rovnyi S.I. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol. 54 – № 1 – P.45–51.

98. Orlova A.I. Cesium and its analogs, rubidium and potassium, in rhombohedral [ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  type] and cubic (langbeinite type) phosphates: 1.

Crystal-chemical studies / Orlova A.I., Orlova V.A., Buchirin A. V., Beskrovnyi A.I., Kurazhkovskaya V.S. // Radiochemistry. – 2005. – Vol. 47 – № 3 – P.225–234.

99. Слюнчев О.М. Изготовление источников гамма-излучения на основе  $^{137}\text{Cs}$  из нового керамического материала. 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012»: Димитровград, 1-19 октября 2012 г. – 197с. Тезисы докладов, г. Димитровград. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – 160 с.

100. Патент РФ № 2006125651/06, 27.02.2008 Способ получения материала для активной части источников гамма-излучения // Патент России №2318261. 2008. Бюл. №6 / Зарипов А.Р., Слюнчев О.М., Ровный С.И.

101. Burakov V.E. Development of Fluorapatite as a Waste Form: Final Report 1 / V. E. Burakov – Las Vegas, NV, 2004.

102. Boughzala K. Structural study of caesium-based britholites  $\text{Sr}_7\text{La}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  / Boughzala K., Gmati N., Bouzouita K., Cherifa A. Ben, Gravereau P. // Comptes Rendus Chimie. – 2010. – Vol. 13 – № 11 – P.1377–1383.

103. Gmati N. Préparation par mécanosynthèse d'apatites strontiques dopées au lanthane et au césium / Gmati N., Boughzala K., Chaabène A., Fattah N., Bouzouita K. // Comptes Rendus Chimie – 2013. – Vol. 16 – № 8 – P.712–720.

104. Плющев В.Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. / В. Е. Плющев, Б. Ф. Степин – М.: Химия, 1970. – 470с.

105. Kokotailo G.T. Zeolite crystallography. Zeolites: Science and Technology / G. T. Kokotailo – Martinus Nijhoff Publishers, 1984. – 83–108p.

106. Balencie J. Perlite for permanent confinement of cesium / Balencie J., Burger D., Rehspringer J.L., Estournès C., Vilminot S., Richard-Plouet M., Boos A. // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – Vol. 352 – № 1–3 – P.196–201.

107. Luo M. The study of cooperation solidification of Cs based on ZSM-5 zeolite / Luo M., Wen M., Wang J., Zhu J. // Energy Procedia. – 2013. – Vol. 39 – P.434–442.

108. Vereshchagina T.A. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral-like aluminosilicate hosts for  $^{135,137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  / Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Vasilieva N.G., Solovyov L.A., Anshits A.G. // Journal of Nuclear Materials – 2013. – Vol. 437 – № 1–3 – P.11–18.

109. Hess N.J. Beta radiation effects in  $^{137}\text{Cs}$ -substituted pollucite / Hess N.J., Espinosa F.J., Conradson S.D., Weber W.J. // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 281 – № 1 – P.22–33.

110. Gallagher S.A. Preparation and X-ray characterization of pollucite ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ) / Gallagher S.A., McCarthy G.J. // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1981. – Vol. 43 – № 8 – P.1773–1777.

111. Enomoto S. A simplified method for preparation of  $^{137}\text{Cs}$  pollucite  $\gamma$ -ray source / Enomoto S., Maeda S., Senoo M.A. // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes – 1981. – Vol. 32 – № 8 – P.595–599.

112. Enomoto S. Simplified Method for Preparation of  $^{137}\text{Cs}$  Pollucite gamma-Ray Source / Enomoto S., Maeda S., Senoo M.A. // Applied Radiation and Isotopes – 1981. – Vol. 32 – P.404–408.

113. Mielewski M. Preparation of  $^{137}\text{Cs}$  Pollucite Source Core / Mielewski M. // Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies. – 2008. – Vol. 25 – № 9 – P.404–408.

114. Петров С.Д. Разработка новых и усовершенствование существующих конструкций и технологий изготовления источников ионизирующих излучений. Исследование стабилизации усадки цеолитосодержащей керамики / Отчет НПО РИ. – Инв. №1219-И / С. Д. Петров, П. В. Сизов, Б. С. и др. Кузнецов – 1988. – 24с.

115. Петров С.Д. Разработка новых и усовершенствование существующих конструкций и технологий изготовления источников ионизирующих излучений. Исследование стабилизации усадки цеолитосодержащей керамики / Отчет НПО РИ. – Инв. №1537-И / С. Д. Петров, П. В. Сизов, Б. С. и др. Кузнецов – 1990. – 21с.

116. Hench L.L. High level waste immobilization forms / Hench L.L., Clark D.E., Campbell J. // Nuclear and Chemical Waste Management .– 1984. – Vol. 5 – № 2 – P. 149–173.

117. Борисов Г.Б. Ультрафосфатные стекла для иммобилизации жидких плутоний содержащих отходов / Борисов Г.Б., Назаров А.В., Полуэктов П.П., Суханов Л.П. // Атом. Энергия. – 2007. – № 5. – Т. 100. – С.368-372.

118. Jouan A. Economic and technical advantages of high-temperature processes in high-level waste management Las Vegas, Nevada: La Grande Park II, IL. Ney York, 1991. – 733-737.p.

119. Александров В.И. Новый подход получения тугоплавких монокристаллов и плавильных керамических материалов / Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. // Вестник АН СССР – 1973. – № 12 – С.29–39.

120. Кудинов К.Г. Технологические аспекты остекловывания плутоний содержащих пульп ГХК с использованием СПЧ-плавителя. Вопросы радиационной безопасности – 2002. – № 2 – С.50–53.

121. Васильев А.В. Исследование процесса остекловывания радиоактивной пульпы с использованием СВЧ нагрева / Васильев А.В., Кудинов К.Г., Бычков С.И. и др. // Вопросы радиационной безопасности – 2002. – № 2 – С.25–29.

122. Molohov M.N. Study of the process of Pu-containing wastes vitrification using a microwave installation of 15 kW // II. Russian Engineering and Industrial Site Plutonium Immobilization Contract Activities. – St. Petersburg, Russia. – 2000. – 49–55p.

123. Ringwood A.E. Disposal of high-level nuclear wastes: a geological perspective / Ringwood A.E. // Mineralogical Magazine. – 1985. – Vol. 49 – № 351 – P.159–176.

124. Лаверов Н.П. О новых актиноидных матрицах со структурой пирохлора / Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Джанг Я.Н. // Доклады РАН. – 2001. – Т. 381 – № 3 – С.399–402.

125. Стефановский С.В. Влияние механической активации на параметры синтеза и характеристики керамики цирконатного пирохлора / Стефановский С.В., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 2 – С.68–77.

126. Stefanovsky S.V. Comparison of phases formation process in initial and mechanically activated batches with pyrochlore formulations S.V. Stefanovsky SIA Radon. – №7. – 2002. – 1–8p.

127. Коновалов, Э.Е. Юдинцев С.В. Синтез минералоподобной матрицы в режиме металлотермического СВС для иммобилизации радионуклидов цезия. Вопросы радиационной безопасности – 2005. – №3 – С.25–29.

128. Глаговский Э.М. Изучение кристаллических матриц актиноидов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Глаговский Э.М., Юдинцев С.В., Куприн А.В. и др. // Радиохимия. – 2001. – Т. 43 – № 6 – С.557–562.

129. Yudin S.V. Corrosion study of actinide waste forms with garnet-type structure. MRS Online Proceeding Library Archive – 2004. – Vol. 824. – 287-292.p.

130. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания / М. С. Болдин – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59с.

131. Григорьев Е.Г. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков / Е. Г. Григорьев, Б. А. Калинин – М.: МИФИ, 2008. – 152с.

132. Guillon O. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments / Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. // Advanced Engineering Materials. – 2014. – Vol.16 – № 7 – P.830–849.

133. Grasso S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 / Grasso S., Sakka Y., Maizza G. // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 10 – № 5 – P.053001.

134. Quach D. V *Fundamentals and applications of field/current assisted sintering* Woodhead Publishing Limited, 2010. – 249–274c.

135. Anselmi-Tamburini U. Critical assessment: electrical field / current application – a revolution in materials processing / sintering? / Anselmi-Tamburini U., Groza J.R. // *Materials Science and Technology*. – 2017. – P.1–8.

136. Chawake N. On Joule heating during spark plasma sintering of metal powders / Chawake N., Pinto L.D., Srivastav A.K., Akkiraju K., Murty B.S., Kottada R.S. // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 93 – P.52–55.

137. Holland T.B. Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics / Holland T.B., Anselmi-Tamburini U., Quach D. V., Tran T.B., Mukherjee A.K. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32 – № 14 – P.3667–3674.

138. Lee G. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering / Lee G., Olevsky E.A., Manière C., Maximenko A., Izhvanov O., Back C., McKittrick J. // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 144 – P.524–533.

139. Orru` R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Orru` R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2009. – Vol. 63 – № 4–6 – P.127–287.

140. Olevsky E.A. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates / Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L. // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102 – P.114913.

141. Anselmi-Tamburini U. *Field Assisted Sintering Mechanisms* / под ред. R.H.R. Castro, K. van Benthem. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. – 159–193p.

142. Munir Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method /

Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. // *Journal of Materials Science*. – 2006. – Vol. 41 – № 3 – P.763–777.

143. Anselmi-Tamburini U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. I. Effect of dc pulsing on reactivity / Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A. // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 394 – P.132–138.

144. Anselmi-Tamburini U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity / Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A. // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 407 – P.24–30.

145. Anselmi-Tamburini U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A. // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 407 – P.139–148.

146. Chaim R. Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics / Chaim R., Margulis M. // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 407 – № 1–2 – P.180–187.

147. Olevsky E. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / Olevsky E., Froyen L. // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55 – № 12 – P.1175–1178.

148. Wei X. Experimental Investigation of Electric Contact Resistance in Spark Plasma Sintering Tooling Setup / Wei X., Giuntini D., Maximenko A.L., Haines C.D., Olevsky E.A. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98 – № 11 – P.3553–3560.

149. Olevsky E.A. Fundamental aspects of spark plasma sintering: I. Experimental analysis of scalability / Olevsky E.A., Bradbury W.L., Haines C.D., Martin D.G., Kapoor D. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95 – № 8 – P.2406–2413.

150. Olevsky E.A. Fundamental aspects of spark plasma sintering: II. Finite element analysis of scalability / Olevsky E.A., Garcia-Cardona C., Bradbury W.L.,

Haines C.D., Martin D.G., Kapoor D. // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – Vol. 95 – № 8 – P.2414–2422.

151. Tan C.M. Electromigration in ULSI interconnects / Tan C.M., Roy A. // Materials Science and Engineering R: Reports . – 2007. – Vol. 58 – № 1–2 – P.1–75.

152. Conrad H. Electroplasticity in metals and ceramics / Conrad H. // Materials Science and Engineering: A .– 2000. – Vol. 287 – № 2 – P.276–287.

153. Becker A. The effect of Peltier heat during current activated densification / Becker A., Angst S., Schmitz A., Engenhorst M., Stoetzel J., Gautam D., Wiggers H., Wolf D.E., Schierner G., Schmechel R. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101 – № 1 – P.1–5.

154. Rybakov K.I. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering / Rybakov K.I., Olevsky E.A., Semenov V.E. // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 66 – № 12 – P.1049–1052.

155. Byeon S.C. Electric field assisted bonding of ceramics / Byeon S.C., Hong K.S. // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 287 – № 2 – P.159–170.

156. Holland T.B. Local field strengths during early stage field assisted sintering (FAST) of dielectric materials / Holland T.B., Anselmi-Tamburini U., Quach D. V., Tran T.B., Mukherjee A.K. // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32 – № 14 – P.3659–3666.

157. Yoo H.I. Experimental evidence of the interference between ionic and electronic flows in an oxide with prevailing electronic conduction / Yoo H.I., Lee J.H., Martin M., Janek J., Schmalzried H. // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 67 – № 3–4 – P.317–322.

158. Zhang J. Field activated sintering techniques a comparison and contrast / Zhang J., Zavaliangos A., Groza J.R. // P/M science & technology briefs. – 2003. – Vol. 5 – № 3 – P.5–8.

159. Rehspringer J.L. Confining caesium in expanded natural Perlite / Rehspringer J.L., Balencie J., Vilminot S., Burger D., Boos A., Estournès C. // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27 – № 2–3 – P.619–622.

160. Amoroso J. Melt processed multiphase ceramic waste forms for nuclear waste immobilization / Amoroso J., Marra J.C., Tang M., Lin Y., Chen F., Su D., Brinkman K.S. // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 454 – № 1–3 – P.12–21.

161. Sundaram S.K. Cesium incorporation in hollandite-rich multiphase ceramic waste forms / Sundaram S.K., Edwards D.J., Tumurugoti P., Clark B.M., Amoroso J. // Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – Vol. 246 – 2016 – P.107–112.

162. Billings A.L. Advances in Materials Science for Environmental and Nuclear Technology II / под ред. S.K. Sundaram, T. Ohji, K. Fox, E. Hofmann. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. – 183–193p.

163. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек – Москва: Мир, 1976. – 781с.

164. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60 – № 2 – P.309–319.

165. Levenets V. V. Comparison the sorption properties of clinoptilolite and synthetic zeolite during sorption strontium from the water solutions in static conditions: Sorption and quantitative determination of strontium by the method PIXE / Levenets V. V., Lonin A.Y., Omelnik O.P., Shchur A.O. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4 – № 4 – P.3961–3966.

166. Haro-Del Rio D.A. De The removal of caesium ions using supported clinoptilolite / Haro-Del Rio D.A. De, Al-Joubori S., Kontogiannis O., Papadatos-Gigantes D., Ajayi O., Li C., Holmes S.M. // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 289 – P.1–8.

167. Baek W. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite / Baek W., Ha S., Hong S., Kim S.,

Kim Y. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – Vol. 264 – 2017 – P.159–166.

168. ГОСТ Р 52126-2003 Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания / – Москва, 2003. – 12с.

169. Shahwan T. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs + ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals / Shahwan T., Akar D., Eroğlu A.E. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 285 – № 1 – P.9–17.

170. Abusafa A. Removal of  $^{137}\text{Cs}$  from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: Clinoptilolite / Abusafa A., Yücel H. // *Separation and Purification Technology*. – 2002. – Vol. 28 – № 2 – P.103–116.

171. Borai E.H. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals / Borai E.H., Harjula R., malinen L., Paajanen A. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 172 – № 1 – P.416–422.

172. Smeets S. Chapter 2. Zeolite Structures / под ред. J. Cejka, H. Bekkum. Elsevier Ltd., 2005. – 37–72p.

173. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю. В. Кузнецов, В. Н. Щебетковский, А. Г. Трусов / под ред. В.М. Под ред. Чл.-кор. АН СССР Вдовенко. – М.: Атомиздат, 1974. – 360с.

174. Lima E. Cesium leaching from  $\gamma$ -irradiated CsA and CsX zeolites / Lima E., Ibarra I.A., Lara V., Bosch P., Bulbulian S. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 160 – № 2–3 – P.614–620.

175. Lima E. Immobilization of cobalt in collapsed non-irradiated and  $\gamma$ -irradiated X zeolites / Lima E., Bosch P., Bulbulian S. // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2007. – Vol. 65 – № 2 – P.259–265.

176. Belkhiri S. Textural and structural effects of heat treatment and  $\gamma$ -irradiation on Cs-exchanged NaX zeolite, bentonite and their mixtures / Belkhiri

S., Guerza M., Chouikh S., Boucheffa Y., Mekhalif Z., Delhalle J., Colella C. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 161 – P.115–122.

177. Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2-е изд. перераб. и доп. / Гегузян Я.Е. – Москва: Главная редакция физико-математической литературы, 1984. Вып. М.: Наука. – 312с.

178. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции // – 1978. – 360с.

179. Diouf S. Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure / Diouf S., Molinari A. // *Powder Technology*. – 2012. – Vol. 221 – P.220–227.

180. Chaim R. On densification mechanisms of ceramic particles during spark plasma sintering / Chaim R. // *Scripta Materialia* – 2016. – Т. 115 – С.84–86.

181. Кунилова И.В. Термодинамические расчеты гидратации природного цеолита Сибайского месторождения / Кунилова И.В. // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2008. – Р. 373–378.

182. Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Дайненко Е.Б. Л. М. Теоретические предпосылки интенсификации спекания тонкокерамических материалов / *Огнеупоры и техническая керамика* – 2013. – Р.23–27.

183. Жданов С.П. Синтетические цеолиты: кристаллизация, структурнохимическое модифицирование и адсорбционные свойства / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич – Москва: Москва: Наука, 1970. – 283с.

184. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. / М. И. Алымов / под ред. Ю.К. Ковнеристый. – Москва: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. - Москва: Наука, 2007. – 169с.

185. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г., И М.К. – 2008. – Р.1–212.

186. Bulatovic S.M. Beneficiation of Pollucite Containing Ore Elsevier V.V., 2015. – 199–206р.

187. Montagna G. Borosilicate and aluminosilicate pollucite nanocrystals for the storage of radionuclides / Montagna G., Arletti R., Vezzalini G., Renzo F. Di // Powder Technology. – 2011. – Vol. 208 – P.491–495.

188. Vance E.R. Immobilisation of spent nuclear fuel and high-level radioactive waste for safe disposal in geological repository systems Isevier Ltd., 2017. – 269–295p.

189. Pet’Kov V.I. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, kosnarite, and langbeinite structure / Pet’Kov V.I., Asabina E.A., Lukuttsov A.A., Korchemkin I.V., Alekseev A.A., Demarin V.T. // Radiochemistry. – 2015. – Vol. 57 – № 6 – P.632–639.

190. Itoh K. Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate / Itoh K., Nakayama S. // Journal of Materials Science. – 2002. – Vol. 37 – № 8 – P.1701–1704.

191. Park H.S. Characteristics of waste form composing of phosphate and silicate to immobilize radioactive waste salts / Park H.S., Cho I.H., Eun H.C., Kim I.T., Cho Y.Z., Lee H.S. // Environmental Science and Technology. – 2011. – T. 45 – № 5 – C.1932–1939.

192. Kaeri H.P. ICEM07-7303 Characteristics of solidified products Bruges, Belgium, 2018. – 1–5p.

193. Wagh A.S. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures / Wagh A.S., Sayenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Tarasov R. V., Dykiy M.P., Svitlychniy Y.O., Virych V.D., Ulybkina Y.A. // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – Vol. 302 – P.241–249.

194. Kuznetsov R.A. Iron pyrophosphate matrix as a form for immobilization of cesium radionuclides / Kuznetsov R.A., Gamuletskaya O.A., Bogdanov R. V. // Radiochemistry. – 2013. – Vol. 55 – № 6 – P.634–638.

195. Yang J.H. Immobilization of Cs-trapping ceramic filters within glass-ceramic waste forms / Yang J.H., Park H.S., Cho Y.Z. // Annals of Nuclear Energy. – 2017. – Vol. 110 – P.1121–1126.

196. Angeli F. Chemical durability of hollandite ceramic for conditioning cesium / Angeli F., McGlenn P., Frugier P. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 380 – № 1–3 – P.59–69.

197. Iqbal S. Environmentally benign and novel management route for radioactive corrosion products by hydroxyapatite / Iqbal S., Hassan M. ul, Ryu H.J., Yun J. Il // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 507 – P.218–225.

198. Шичалин О.О., Папынов Е.К., Белов А.А., Главинская В.О., Номеровский А.Д., Кайдалова Т.А., Азарова Ю.А., Гридасова Е.А., Тальских К.Ю., Голуб А.В., Федорова О.В., Тананаев И.Г. Радиационно безопасные керамоматричные композиции как активные зоны источников ионизирующего излучения на основе  $^{137}\text{Cs}$  // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2019. – № 1. – С. 36-42.

199. Shichalin O.O., Papynov E.K., Belov A.A., Mayorov V.Yu, Modin E.B., Gridasova E.A., Buravlev I.Yu., Tananaev I.G., Avramenko V.A. Spark plasma sintering of alumosilicate ceramic matrices for immobilization of cesium radionuclides // *Radiochemistry*. – 2019. – Vol. 61, № 2. - P. 135-141.

200. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu., Kuryavyi V.G, Kaidalova T.A., Teplukhina L.V., Portnyagin A.S., Belov A.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A., Sergienko V.I. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core // *Journal of Hazardous Materials*. - 2019. - Vol. 369. – P. 25-30.

201. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu., Modin E.B., Portnyagin A.S., Tkachenko I.A., Belov A.A., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics // *Nanotechnologies in Russia*. - 2017. - Vol. 12, № 1–2. – P. 49–61.