

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФАТА $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ КОСНАРИТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Л. С. Алексеева*, А. В. Нохрин, А. И. Орлова, М. С. Болдин,
А. В. Воронин, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
*e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2023, после доработки 29.09.2023, принята к публикации 05.10.2023

Методом электроимпульсного плазменного спекания получены образцы керамики на основе фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой минерала коснарита ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP). Субмикронные порошки фосфата с размером частиц менее 1 мкм получены золь–гель-методом. Порошки и керамики имеют однофазную структуру NZP. Относительная плотность керамики составила 97.6%. Изучена химическая устойчивость полученных керамик в статическом режиме при 90°C в дистиллированной и минеральной водах, а также в кислой и щелочной средах. Достигнутые минимальные скорости выщелачивания составили $\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} г/(см²·сут). Изучено влияние контактной среды на скорость и механизм выщелачивания стронция из образцов керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в течении 42 сут. Показано, что при испытаниях в дистиллированной воде и в минеральной воде (до 7 сут) выщелачивание стронция происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, а после 7 сут испытаний в минеральной воде – за счет вымывания Sr с открытой поверхности керамики.

Ключевые слова: минералоподобные матрицы, коснарит, керамика, гидролитические испытания, механизм выщелачивания.

DOI: 10.31857/S0033831123060035, **EDN:** NZCOXF

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с изотопами цезия стронций-90 является наиболее тепловыделяющим продуктом деления (ПД) в высокоактивных отходах (ВАО). Его период полураспада составляет 28.8 лет. В настоящее время, как правило, ⁹⁰Sr (совместно с ¹³⁷Cs) иммобилизуют в матрицах на основе стекла, таких как фосфатное и боросиликатное стекло [1, 2]. Недостатком стекол являются их термодинамическая нестабильность и склонность к спонтанной кристаллизации [3, 4], что является причиной снижения их эксплуатационных характеристик (прочности, химической и радиационной стойкости и т.д.), особенно под действием агрессивных факторов среды, таких как высокая температура, давление, ионизирующее излучение. Развитие концепции фракционирования приводит к изучению альтернативных форм иммобилизации

ВАО, таких как керамики на основе неорганических соединений, а также стеклокерамические матрицы [5–7]. Включение опасных радионуклидов (в частности, ⁹⁰Sr) в состав кристаллической решетки неорганических соединений на атомарном уровне является перспективным подходом для иммобилизации фракционированных ВАО.

Керамические матрицы являются перспективными для отверждения ВАО ввиду их высокой механической, термической, химической и радиационной устойчивости [8]. Для иммобилизации стронция в настоящее время исследуются матрицы со структурами перовскита [7, 9, 10], коснарита [8, 11–17], апатита [18–22], шеелита [23] и др.

Структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP, коснарит) исследуется как потенциальная матрица для иммобилизации радионуклидов. Каркас структуры состоит из четырех тетраэдров $[\text{PO}_4]$, объединенных вершина-

ми с шестью октаэдрами $[\text{ZrO}_6]$ общими атомами кислорода [8, 24]. Междоузельные пространства в соединениях со структурой коснарита могут быть заняты различными катионами – щелочными, щелочноземельными (в т.ч. стронцием) и редкоземельными элементами, а также, Cu, Ag, Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Hg, Bi, Zr, Hf [8, 25]. В качестве кристаллических форм иммобилизации ВАО соединения со структурой коснарита обладают низкой скоростью выщелачивания радионуклидов [8, 13], низким тепловым расширением [8, 26] и высокой изоморфной емкостью по отношению к радионуклидам [8, 24].

Одним из главных требований, предъявляемых к матрице с включенными радионуклидами, является гидролитическая устойчивость. Поэтому в настоящей работе была исследована химическая устойчивость фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой коснарита, полученного золь–гель-методом. Для получения керамики на основе исследуемого фосфата использовали технологию электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС), представляющую собой метод высокоскоростного горячего прессования [24]. Ранее была продемонстрирована высокая эффективность технологии ЭИПС для получения высокоплотных керамик со структурой NZP [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошка $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP к смеси растворов нитрата стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ч.) и оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, х.ч.), взятых в стехиометрических количествах, при постоянном интенсивном перемешивании постепенно прибавляли раствор 1 М ортофосфорной кислоты (H_3PO_4 , х.ч.). Полученный гель выпаривали при 80°C при постоянном перемешивании, сушили при 200°C в течение 2 ч до полного удаления влаги. Полученный порошок последовательно отжигали при температурах 600, 800 и 1000°C в течение 6 ч на каждой стадии.

Для получения керамик использовали установку Dr. Sinter model SPS-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисе-

кундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА) в условиях приложения одноосного давления. Скорость нагрева составляла $V_h = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру спекания измеряли с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Точность определения температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$, точность поддержания давления – 1 МПа. Усадка (L) и скорость усадки ($V_{\text{усадки}}$) порошков контролировали с помощью dilatометра, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание керамик проводили путем нагрева со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 600°C , затем – со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $T = 1200^\circ\text{C}$. Спекание осуществляли при давлении $P = 50$ МПа, которое прикладывали одновременно с началом нагрева. Изотермическая выдержка отсутствовала. Для удаления остатков графита с поверхности спеченных керамик проводился отжиг образцов в воздушной печи при температуре 750°C в течение 2 ч.

Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Для оценки параметров микроструктуры образцов использовали растровые электронные микроскопы (РЭМ) Tescan Vega 2 и JEOL JSM-6490, оснащенные рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) состава порошков и керамик проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-7000 (фильтрованное CuK_α -излучение).

Химическую устойчивость керамик исследовали методом выщелачивания в статическом режиме в течение 42 сут. Время испытания (42 сут) выбрано на основании опыта и обобщения результатов ранее проведенных испытаний – за данное время в большинстве случаев удается достигнуть близкого к стационарному значению скорости выщелачивания R . Испытания проводили при температуре 90°C в дистиллированной воде (pH 6.5), в минеральной воде (химический состав, мг/л: $\text{SO}_4^{2-} < 25$, HCO_3^- 300–400, $\text{Cl}^- < 10$, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 100–160, $\text{Ca}^{2+} < 25$, $\text{Mg}^{2+} < 10$, pH 7.5), в кислом (0.01 М HCl, pH 2) и щелочном (0.01 М NaOH, pH 12) растворах (в соответствии с требованиями теста МСС-1, ГОСТ Р 52126-2003).

Составы кислой (рН 2) и щелочной сред (рН 12) выбирали таким образом, чтобы проанализировать влияние рН на скорость выщелачивания исследуемого фосфата. Объем контактного раствора составлял 15 мл. Концентрацию Sr в водных пробах определяли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A High-Purity Standards и с помощью времяпролетного масс-спектрометра iDplus Performance.

В процессе эксперимента рассчитывали нормализованную потерю массы NL_i [г/см²] i -го элемента по формуле

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

где a_{ki} – масса компонента i , перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г; M_{0i} – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г; S – площадь поверхности образца, см².

Скорость выщелачивания R_i рассчитывали по формуле

$$R_i = NL_i/t_n, \quad (2)$$

где t_n – промежуток времени, сут.

Для определения механизма выщелачивания катионов из керамики использовали модель де Гроота–ван дер Слоота [27], которую можно представить в виде уравнения

$$\lg B_i = A \lg t + \text{const}, \quad (3)$$

где B_i – общий выход катионов Sr из образца за время контакта с водой, мг/м²; t – время контакта, сут. Величину B_i рассчитывали по формуле

$$B_i = C_i(L/S)\sqrt{t_n}/(\sqrt{t_n} - \sqrt{t_{n-1}}), \quad (4)$$

где C_i – концентрация Sr в растворе к концу n -го периода, мг/л; L/S – отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м²; t_n – суммарное время контакта на период n , сут; t_{n-1} – время контакта до начала периода n , сут. Значениям коэффициента A в уравнении (3) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: $A < 0.35$ – вымывание катионов с поверхности керамики; $A = 0.35–0.65$ – диффузия катионов из вну-

тренних слоев; $A > 0.65$ – растворение поверхностного слоя компаунда [28, 29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза были получены субмикронные порошки, размер частиц которых составляет менее 1 мкм (рис. 1, а). Порошки агломерированы; средний размер агломератов достигает 30–50 мкм (рис. 1, б). На рис. 1, в представлены дифрактограммы синтезированных порошков. По данным РФА, после отжига при 1000°C полученное соединение кристаллизовалось в ожидаемой структуре типа NZP, гексагональная сингония, пространственная группа $R-3$ (ICSD #33-1360). Пиков, соответствующих примесным фазам, на дифрактограммах не обнаружено (рис. 1, в). Теоретическая рентгенографическая плотность соединения $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ составляла 3.33 г/см³.

Температуру спекания порошков ограничивали 1200°C с целью минимизации или исключения разложения порошкового образца. Методом ЭИПС было изготовлено 5 одинаковых образцов $\varnothing 12$ мм; керамические образцы не имели макродефектов в виде сколов и трещин.

Диаграммы спекания керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ методом ЭИПС в координатах Температура T –время процесса t –приложенное давление P представлены на рис. 2, а. Общая продолжительность процесса спекания без учета стадии охлаждения составляла 18 мин. Температурные зависимости усадки L и скорости усадки S порошков представлены на рис. 2, б. Зависимость $L(T)$ имеет классический трехстадийный характер (см. работу [30]). Как видно из рис. 2, а, стадия интенсивной усадки лежит в интервале температур от 920 до 1100°C. Максимальная скорость усадки наблюдается при $T = 980–990$ °C и составляет $S_{\text{усадки}} = 0.01$ мм/с (рис. 2, б).

Спеченные керамики имеют мелкозернистую микроструктуру со средним размером зерна ~2–3 мкм (рис. 3). Средняя относительная плотность спеченных образцов составляет ~97.6% от теоретической величины ($\rho_{\text{теор}} = 3.33$ г/см³). Фазовый состав керамики после спекания не изменился (рис. 1), что косвенно свидетельствует о высокой термической стабильности синтезированного соединения.

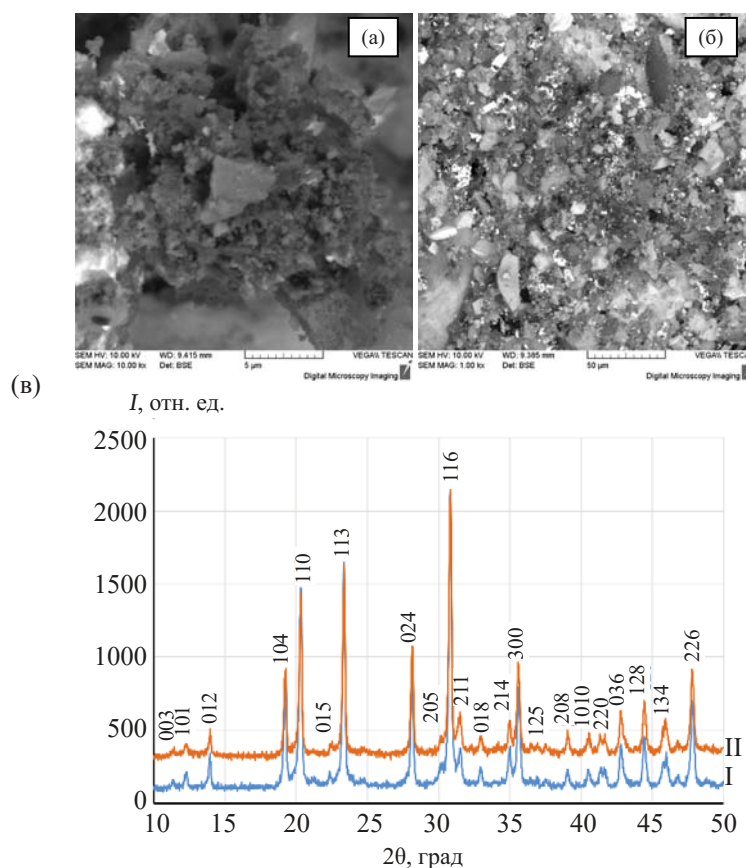


Рис. 1. Результаты исследований синтезированных порошков: (а, б) электронно-микроскопические фотографии порошков; (в) дифрактограммы порошка (I) и керамики (II) $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$.

Керамические образцы $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ исследовали на химическую устойчивость в дистиллированной и минеральной воде, кислотом (0.01 М HCl) и щелочном (0.01 М NaOH) растворах. Минимальные достигнутые на 42-е сутки скорости выщелачивания стронция из образцов $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ представлены в

табл. 1. Графики зависимости нормализованной потери массы NL и скорости выщелачивания R стронция от времени испытания t приведены на рис. 4.

При испытаниях в дистиллированной и в минеральной воде керамические образцы сохраняют свою целостность. Скорость выщелачивания строн-

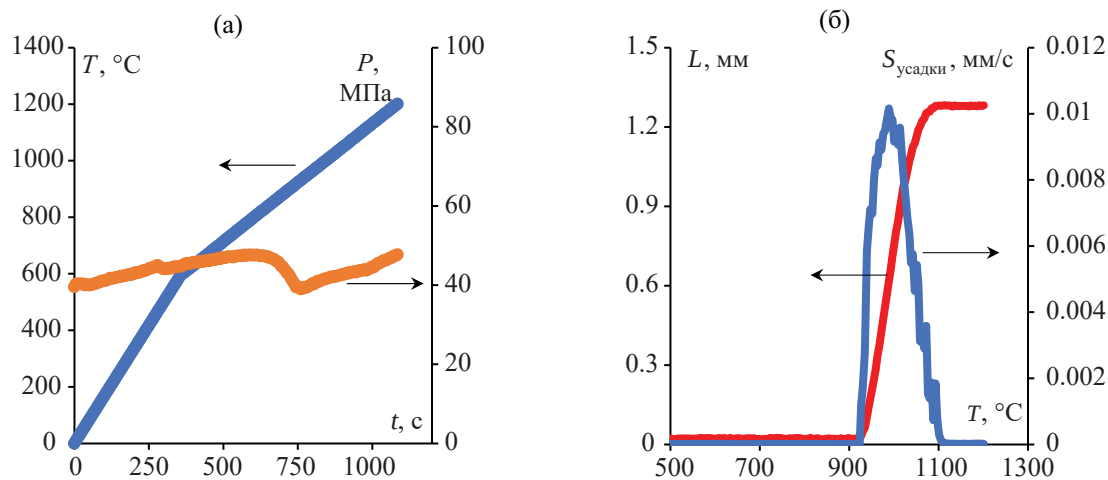


Рис. 2. Диаграмма спекания керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (а) и зависимости усадки и скорости усадки от температуры нагрева порошков (б).

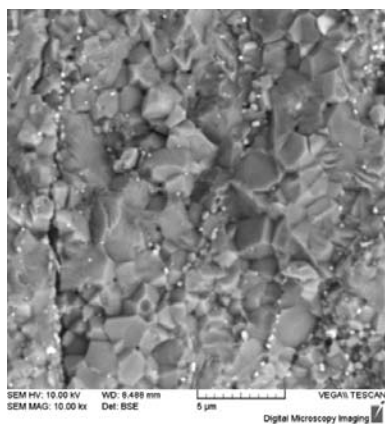


Рис. 3. РЭМ-изображение микроструктуры спеченной керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

ция из керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ после 42 сут испытаний в стационарном режиме в дистиллированной и в минеральной воде составляет 3.56×10^{-6} и 5.58×10^{-6} г/(см²·сут) соответственно. Для сравнения, скорость выщелачивания стронция из боросиликатных стекол в деионизованной воде при 90°C составляет $\sim 10^{-5}$ г/(см²·сут) [31], из МКФ-матрицы [32] и керамики на основе SrWO_4 [23] (бидистиллированная вода, $T = 23\text{--}25^\circ\text{C}$) – $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ г/(см²·сут), из керамики на основе SrTiO_3 [33] (бидистиллированная вода, $T = 25^\circ\text{C}$) – $10^{-6}\text{--}10^{-7}$ г/(см²·сут), из керамики на основе $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ [34] (бидистиллированная вода, $T = 25^\circ\text{C}$) – 10^{-4} г/(см²·сут). В работе [35] изучали химическая устойчивость природного цеолита, загрязненного стронцием в различных средах при комнатной температуре. Авторы установили, что наименьшие скорости выщелачивания стронция достигаются в щелочной среде (рН 10). В кислой среде (рН 4) скорость выщелачивания стронция увеличивается на 2 порядка. Сравнение полученных значений R с известными

из литературы данными позволяет характеризовать исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

В кислой среде после 7 сут испытаний исследуемая керамика потеряла целостность и превратилась в мелкодисперсный порошок; величина R после испытания составляет 3.77×10^{-4} г/(см²·сут). Следует отметить, что реальная площадь поверхности S исследуемых керамик в этом случае больше, чем рассчитанная из геометрических размеров, из-за большой удельной поверхности порошков. Поэтому, по нашему мнению, полученные результаты испытаний в кислой среде характеризуют предельную величину R для соединения $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. По данным РФА, порошок, образовавшийся после проведения испытаний, имеет тот же состав, что и керамический образец до испытаний (рис. 5, а). Однако наблюдается незначительное увеличение фазы пирофосфата циркония ZrP_2O_7 . По данным рентгеновского микроанализа (РМА), осадок, оставшийся после выпаривания контактного раствора, представляет собой хлорид стронция (рис. 6), что, совместно с данными РФА оставшегося порошка, говорит о растворении исходной керамики в растворе 0.01 М HCl.

Наименьшая скорость выщелачивания достигается при испытаниях в щелочной среде – концентрации стронция в отобранных пробах были меньше предела обнаружения методом ИСП-МС (менее 0.1 мг/л). После испытания в щелочной среде образцы сохраняют свою целостность.

Фазовый состав поверхности образцов керамик после испытаний в дистиллированной воде и щелочной среде не изменился (рис. 5, б). После испы-

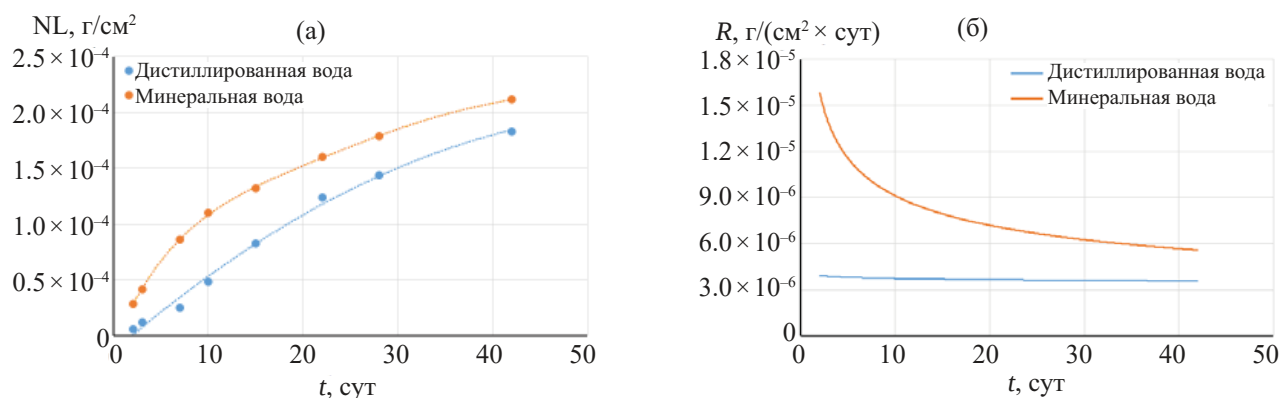


Рис. 4. Графики зависимости нормализованной потери массы NL (а) и скорости выщелачивания стронция R (б) от времени t испытания.

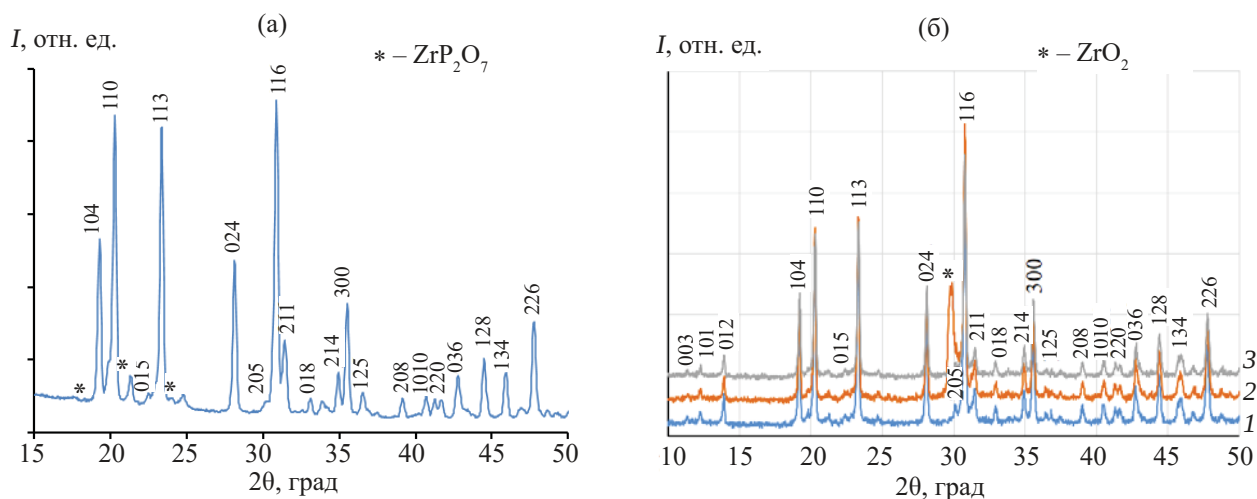


Рис. 5. Дифрактограммы порошка $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ после испытаний в кислом растворе (а) и керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (б) после испытаний в дистиллированной воде (1), минеральной воде (2) и щелочном растворе (3).

таний в минеральной воде на поверхности керамических образцов по результатам РФА наблюдалось появление вторичной фазы оксида циркония ZrO_2 .

Проанализируем результаты испытаний на выщелачивание.

В соответствии с моделью де Гроота–ван дер Слоота для определения механизма выщелачивания стронция из керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ построили зависимость коэффициента B от времени экспери-

мента t в логарифмических координатах (рис. 7). Из данных представленных на рис. 6 видно, что при испытаниях в дистиллированной воде и в минеральной воде (до 7 сут) выщелачивание стронция происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, т.к. величина коэффициента A составляет ~ 1.05 (для дистиллированной воды) и ~ 1.12 (для минеральной воды). После 7 сут испытаний в минеральной воде происходит смена механизма выщелачивания стронция на вымывание с открытой поверхности керамики, так как величина коэффициента A составляет ~ 0.18 . По всей видимости, это связано с образованием фазы оксида циркония на поверхности образца керамики. Достоверно определить величину коэффициента A для кислой

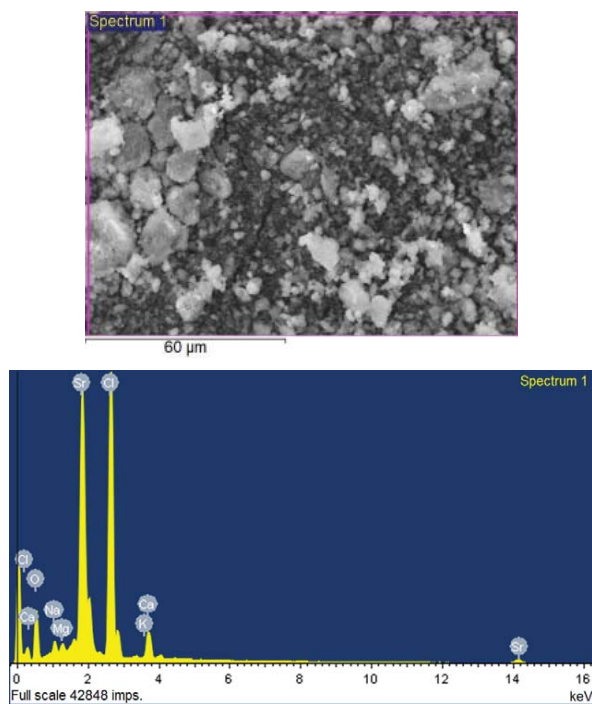


Рис. 6. Данные РМА осадка после выпаривания.

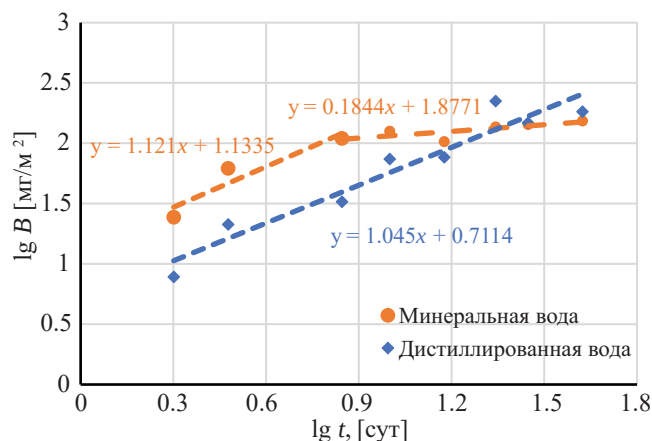


Рис. 7. Логарифмическая зависимость выхода Sr от времени контакта с дистиллированной и минеральной водой.

среды не представлялось возможным из-за разрушения образца, а в случае щелочной среды – из-за малых скоростей выщелачивания Sr в стационарном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамики с относительной плотностью 97,6% на основе фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой коснарита были получены методом электроимпульсного спекания. Общая продолжительность стадии спекания керамик составляла 18 мин. Керамические образцы обладают высокой гидролитической устойчивостью. Наименьшая скорость выщелачивания стронция при испытаниях в стационарном режиме при температуре 90°C в течение 42 сут достигается в щелочной среде (концентрация Sr в водных пробах оказывается меньше чувствительности прибора), что может быть обусловлено образованием фазы ZrO_2 на поверхности образца, затрудняющей доступ испытательной среды к поверхности образцов.

С использованием модели де Гроота–ван дер Слоота было показано, что кинетика выщелачивания Sr из керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в дистиллированной и минеральной (до 7 сут) воде определяется скоростью растворения поверхностного слоя керамики, а в минеральной воде (после 7 сут) – вымыванием с открытой поверхности керамики.

Полученные результаты предварительно свидетельствуют о том, что матрицы на основе соединений со структурой коснарита могут использоваться для иммобилизации ^{90}Sr . Однако необходимо провести подобные исследования с керамиками, содержащими ^{90}Sr и полученными в условиях реальных радиохимических производств.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-13-00308 (синтез порошков и получение керамик) и РФФИ № 20-21-00145 Росатом (гидролитические испытания).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ojovan M.I., Lee W.E. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2011. Vol. 42. P. 837–851.
2. Stefanovsky S.V., Yuditsev S.V., Gieré R., Lumpkin G.R. // *Energy, Waste and Environment: Geological Society of London Special Publications*. 2004. Vol. 236. P. 37–63.
3. Montel J.M. // *C. R. Geosci.* 2011. Vol. 343. P. 230–236.
4. Wen M.F., Yu B., Luo M., Chen J. // *Adv. Mater. Res.* 2012. Vol. 482–484. P. 58–61.
5. Pilania R.K., Pathak N., Saini M., Sooraj K.P., Ranjan M., Dube C.L. // *Ceram. Int.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.188>.
6. Zhang Y., Kong L., Ionescu M., Gregg D.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42, N 5. P. 1852–1876.
7. Liu H., Wang H., Zhao J., Li J., Zhang X., Yang J., Zhu Y., Xie R., Zheng K., Huang H., Huo J. // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, N 23. Part A. P. 34298–34307.
8. Orlova A.I., Ojovan M.I. // *Materials*. 2019. Vol. 12, N 16. Article 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
9. Shichalin O.O., Belov A.A., Zavyalov A.P., Papynov E.K., Azon S.A., Fedorets A.N., Buravlev I.Yu., Balanov M.I., Tananaev I.G., Shi Y., Zhang Q., Niu M., Liu W., Portnyagin A.S. // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, N 14. P. 19597–19605.
10. Yang Y., Ning X., Luo S., Dong F., Li L. // *Procedia Environ. Sci.* 2016. Vol. 31. P. 330–334.
11. Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M. // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 471. P. 122–128.
12. Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A., Bykov D.M., Skuratov V.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V. // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 446, N 1–3. P. 232–239.
13. Wang J., Wei Y., Wang J., Zhang X., Wang Y., Li N. // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, N 9. P. 12772–12778.
14. Hashimoto C., Nakayama S. // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 440, N 1–3. P. 153–157.
15. Hashimoto C., Nakajima Y., Terada T., Itoh K., Nakayama S. // *J. Nucl. Mater.* 2011. Vol. 408, N 3. P. 231–235.
16. Bohre A., Shrivastava O.P. // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 433, N 1–3. P. 486–493.
17. Wei Y., Luo P., Wang J., Wen J., Zhan L., Zhang X., Yang S., Wang J. // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 540. Article 152366.
18. Prekajski Đorđević M., Maletaškić J., Stanković N., Babić B., Yoshida K., Yano T., Matović B. // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, N 2. P. 1771–1777.
19. Matovic B., Prekajski Djordjevic M., Maletaskic J., Yoshida K., Yano T. // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 131. P. 140–145.

20. Ravikumar R., Gopal B. // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 558. Article 153388.
21. Das P., Pathak N., Sanyal B., Dash S., Kadam R.M. // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 810. Article 151906.
22. Ravikumar R., Gopal B., Jena H. // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 394. Article 122552.
23. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Belov A.A., Portnyagin A.S., Fedorets A.N., Azarova Yu.A., Tananaev I.G., Sergienko V.I. // Vacuum. 2020. Vol. 180. Article 109628.
24. Alamo J., Roy R. // J. Mater. Sci. 1986. Vol. 21. P. 444–450.
25. Orlova A.I. // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 559. Article 153407.
26. Wang Y., Zhou Y., Song Y., Yang L., Liu F. // Ceram. Int. 2018. Vol. 44. P. 16698–16702.
27. De Groot G.J., Van der Sloot H.A. // Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes / Eds. T.M. Gilliam, C.C. Wiles. Philadelphia: ASTM, 1992. Vol. 2. P. 149–170.
28. Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J. // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 186. P. 1954–1960.
29. Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y. // Chemosphere. 2017. Vol. 166. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.059>.
30. Rahaman M.N. Ceramic Processing and Sintering. New York: Dekker, 2003. 875 p.
31. Aloy A.S., Nikandrova M.V. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. P. 633–638.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214060095>
32. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 318. P. 2401–2405.
33. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Azon S.A., Gridasova E.A., Parotkina Yu.A., Yagofarov V.Yu., Drankov A.N., Golub A.V., Tananaev I.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 645–653.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050132>
34. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Azon S.A., Golub A.V., Gerasimenko A.V., Parotkina Yu.A., Zavjalov A.P., Tananaev I.G., Sergienko V.I. // Nucl. Eng. Technol. 2021. Vol. 53, N 7. P. 2289–2294.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024>
35. Shi M., Luo F., Miao Y., Xu Z., Yuan B., Li Y., Huang W., Lu X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 4099–4110.
<https://doi.org/10.1007/s10967-022-08465-0>

Study of the Chemical Stability of $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ Phosphate with a Cosnarite Structure in Various Environments

L. S. Alekseeva*, A. V. Nokhrin, A. I. Orlova, M. S. Boldin, A. V. Voronin,
A. A. Murashov, and V. N. Chuvil'deev

Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Received March 24, 2023; revised September 29, 2023; accepted October 5, 2023

Samples of ceramics based on $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphate with the structure of the kosnarite mineral ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP) were obtained by electric pulse plasma sintering. Submicron phosphate powders with particle sizes less than 1 μm were obtained by the sol–gel method. Powders and ceramics have a single-phase NZP structure. The relative density of the ceramics was 97.6%. The chemical stability of the obtained ceramics was studied in static mode at 90°C in distilled and mineral water and in acidic and alkaline environments. The minimum achieved leaching rates were $\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} g/(cm² day). The influence of the contact environment on the rate and mechanism of Sr leaching from $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramic samples within 42 days was studied. It has been shown that Sr leaching occurs due to the dissolution of the surface layer of ceramics when tested in distilled water and in mineral water (up to 7 days) and due to Sr leaching from the open ceramic surface after 7 days of testing in mineral water.

Keywords: mineral-like matrices, kosnarite, ceramics, hydrolytic tests, leaching mechanism