

# YIG 陶瓷对三价锕系模拟核素的固化行为研究

罗世淋<sup>1,2</sup>, 张胜泰<sup>1</sup>, 许保亮<sup>1</sup>, 王凌坤<sup>1</sup>,  
段思逸菡<sup>1</sup>, 丁艺<sup>1</sup>, 赵倩<sup>1</sup>, 段涛<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 核废物与环境安全省部共建协同创新中心, 绵阳 621010; 2. 西华师范大学 物理与空间科学学院, 南充 637002)

**摘要:** 石榴石具有较大的锕系包容量及化学灵活性, 被认为是潜在的锕系核素固化基材。本工作以  $\text{Nd}^{3+}$  模拟三价锕系核素, 通过高温固相法成功合成了  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 系列钇铁石榴石(YIG)固化体。研究了 Nd 在 YIG 固化体中的固溶极限和 Nd 掺杂量对固化体的物相和微观结构的影响规律, 以及不同 pH 条件下 Nd 掺杂钇铁石榴石固化体的化学耐久性。研究表明, 当  $x \leq 1.7$  时, YIG 基固化体为纯相 YIG; 当  $x \geq 1.8$  时, YIG 基固化体中 YIG、 $\text{NdFeO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  三相共存。纯相 YIG 基固化体对  $\text{Nd}^{3+}$  的固溶极限约为 29.5%(质量分数)。随着 Nd 掺杂量增加, 固化体的密度增大, 体积减小, 孔隙率减小。浸出实验结果显示, 28 d 后元素归一化浸出率( $\text{LR}_i$ )逐渐趋于平衡, 42 d 后, 其元素的  $\text{LR}_i$  为  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。 $\text{LR}_Y$  小于  $\text{LR}_{\text{Nd}}$ , 且酸性溶液中元素归一化浸出率也略高于中性和碱性溶液。这些结果表明, YIG 陶瓷是理想的三价锕系核素候选固化基材。

**关键词:** 钇铁石榴石(YIG); 锕系核素; 相演变; 化学稳定性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Immobilizing Behavior of Trivalent Actinide Nuclides by YIG Ceramics

LUO Shilin<sup>1,2</sup>, ZHANG Shengtai<sup>1</sup>, XU Baoliang<sup>1</sup>, WANG Lingkun<sup>1</sup>,  
DUAN Siyihan<sup>1</sup>, DING Yi<sup>1</sup>, ZHAO Qian<sup>1</sup>, DUAN Tao<sup>1</sup>

(1. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Physics and Space Sciences College, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

**Abstract:** Garnet is considered as a potential matrix for immobilizing high-level radioactive waste (HLW) because of its large actinide package capacity and chemical flexibility.  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) series yttrium iron garnet (YIG) samples was successfully synthesized by solid-state sintering method using  $\text{Nd}^{3+}$  to simulate trivalent actinides. The solubility limit of Nd in the YIG and the influence of Nd doping amount on the phase and microstructure of ceramics was studied. Then the chemical durability of Nd-doped yttrium iron garnet solidified body under different pH conditions was evaluated. The results show that the ceramics with  $x \leq 1.7$  show homogeneous single YIG, but the ceramics with  $x \geq 1.8$  exhibit coexistence of three crystal phases (YIG,  $\text{NdFeO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). The solubility limit

收稿日期: 2021-11-01; 收到修改稿日期: 2022-01-20; 网络出版日期: 2022-01-24

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1402500); 国家自然科学基金(41272050, 21976148)

National Key R&D Program of China (2016YFC1402500); National Natural Science Foundation of China (41272050, 21976148)

作者简介: 罗世淋(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 13890720525@139.com

LUO Shilin (1995-), male, Master candidate. E-mail: 13890720525@139.com

通信作者: 段涛, 教授. E-mail: duant@swust.edu.cn

DUAN Tao, professor. E-mail: duant@swust.edu.cn

of  $\text{Nd}^{3+}$  in the pure YIG is about 29.5% (in mass). As the amount of Nd doping increases, the density of the ceramics increases, the volume decreases, and the porosity decreases. The leaching experiment results show that the normalized leaching rate of the elements ( $\text{LR}_i$ ) is  $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .  $\text{LR}_Y$  is smaller than  $\text{LR}_{\text{Nd}}$ , and the normalized leaching rate of the elements in acid leachate is slightly higher than those in neutral and alkaline leachates. The results indicate that YIG ceramics are a potential candidate form for trivalent actinides.

**Key words:** yttrium iron garnet (YIG); actinide; phase evolution; chemical stability

核能作为最具前景的清洁能源之一,已经在医学、核电站和武器研制等方面取得了广泛应用。然而,核能的开发和核工业的生产发展过程中均会产生大量的乏燃料和核废料<sup>[1-2]</sup>。安全高效地处理这些核废物是世界各国共同关注的话题,特别是包含大量锕系核素(U, Pu, Np, Am, and Cm)的高放废物(HLW)<sup>[3-4]</sup>。固化,即深地质处置是目前普遍认可的最行之有效的办法<sup>[4-5]</sup>。陶瓷是继玻璃固化体等之后又一理想固化基材,其拥有更高的化学稳定性,深受研究者们的青睐。自 20 世纪 70 年代以来,人们提出了多种矿物陶瓷用以固化 HLW,如石榴石、锆石、烧绿石、锂辉石等<sup>[6]</sup>。石榴石( $\text{X}_3\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ )型陶瓷以其可包容多种锕系元素、良好的化学耐久性和辐照耐受性而成为一种潜在的核废料固化基材<sup>[7-9]</sup>。

钇铁石榴石( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , YIG)是石榴石型结构中的铁石榴石,由 $[\text{YO}_8]$ 十二面体、 $[\text{FeO}_6]$ 八面体和 $[\text{FeO}_4]$ 四面体三种多面体共同构成。其中 $[\text{FeO}_6]$ 八面体和 $[\text{FeO}_4]$ 四面体共享角,并同时与 $[\text{YO}_8]$ 十二面体共享边<sup>[10]</sup>。其成分简单,晶格体积大,晶格位点适合容纳大的阳离子,8 配位的 Y 位点可以被多种价态(+2、+3、+4)的锕系元素占据<sup>[9,11]</sup>。目前,在俄罗斯的北高加索地区发现了包含质量分数高达 27% 的 U 的长期稳定的天然石榴石<sup>[12]</sup>,这一发现表明石榴石陶瓷成为核废料固化体的可能性。另外,人们合成了各种含 U 石榴石, U 的包含量甚至可达 30%(质量分数)<sup>[13]</sup>。Guo 等<sup>[9]</sup>对 YIG 陶瓷固化锕系核素的热力学分析也支持其成为核废料固化体的可能性,但鲜有化学稳定性的相关报道。

三价核素是高放废物的重要组成部分,如  $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{Cm}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{3+}$ ,它们具有高放射性、漫长的半衰期以及毒性大等特点,需谨慎处理。大量研究表明, YIG 具有容纳三价元素的能力,特别是  $\text{Y}^{3+}$  离子能被三价稀土元素取代。Borade 等<sup>[14]</sup>采用溶胶-凝胶法自燃烧法合成了  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0\leq x\leq 2.0$ ) 的纳米颗粒,研究了其磁性性能。Zhang 等<sup>[15]</sup>采用微波烧结合成了  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0\leq x\leq 3.0$ ) 陶瓷材料。Makdah 等<sup>[16]</sup>采用共沉淀法合成了  $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0.0\leq x\leq 3.0$ ) 纳米颗粒。高建强等<sup>[17]</sup>采用固相烧结合成了 YIG 陶

瓷。其中固相法是最传统且普遍认可的陶瓷固化体合成方法,然而这些研究并没有精确地得出 YIG 陶瓷对三价核素( $\text{Nd}^{3+}$  为三价锕系模拟核素)的固溶极限。鉴于此,本研究采用最常用的固相烧结合法对 YIG 固化三价锕(Nd)系核素的固溶极限、微观结构和化学稳定性进行研究。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

根据类质同像原理,  $\text{Nd}^{3+}$  可以占据 YIG 结构中  $[\text{YO}_8]$  的 Y 位点,因此实验设计化学式为  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0\leq x\leq 2$ )。实验中合成样品所用试剂分别为三氧化二钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 成都科龙)、三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 阿拉丁)、三氧化二钕( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 阿拉丁),均为分析纯,纯度大于 99.9%。样品的合成步骤如下:首先将原料放入干燥箱中干燥 24 h 去除水分,按  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  化学计量比称取氧化物原料置于玛瑙研钵中,将原料与乙醇(纯度 99.7%,粉末与乙醇体积比约 1:3)充分混合并研磨均匀。对研磨后的样品再次干燥后,在 12 MPa 的压力下压制成  $\phi 13\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  的系列圆片。最后在箱式高温炉中 1400 °C 下烧结 10 h 后得到系列样品(前期预实验结果表明,1400 °C 下可获得高致密陶瓷)。

### 1.2 样品分析

利用  $\chi'$ Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品物相进行分析,采用连续扫描方式,步长为 0.0167°,每步停留时间为 10 s。采用 Ultra 55 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构。采用阿基米德排水法测定样品的密度和孔隙率。

### 1.3 浸出实验

放射性废物完成固化后需进行深地质处置,因此,抗浸出性能是评价核废物固化体品质优劣的主要指标之一<sup>[18]</sup>。采用 MCC-1 法对陶瓷样品的化学稳定性进行测试<sup>[19]</sup>,浸出样品为  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=1.5$ ) 的陶瓷片,浸出剂分别为  $\text{HNO}_3$  (pH 3)、纯水 (pH 7) 和  $\text{NaOH}$  (pH 11) 溶液。在恒温箱( $(90\pm 2)$  °C)中,使

用反应釜开展周期为 42 d 的实验, 取样时间分别为 1、3、7、14、21、28、35 和 42 d。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7700×, Agilent, USA)分析取出的浸出液中元素的浓度, 利用公式(1)计算元素的归一化浸出率( $LR_i$ )为<sup>[20]</sup>:

$$R_i = \frac{C_i \cdot V}{SA \cdot f_i \cdot t} \quad (1)$$

其中,  $LR_i$ 为样品元素归一化浸出率( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ );  $C_i$ 为浸出液中元素的浓度( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ );  $V$ 为浸出液体积( $\text{m}^3$ );  $SA$ 为浸出样品表面积( $\text{m}^2$ );  $f_i$ 为样品中元素的质量分数;  $t$ 为浸泡时间(d)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 样品的 XRD 图谱, 从图 1 可以看出所有样品的 XRD 图谱均显示出 YIG 相的特征峰, 且所有样品的 YIG 相均为主相。这说明采用传统固相法在 1400 °C 下烧结 10 h 可以成功获得 Nd 掺杂 YIG 固化体。从图 1(a)可以观察到当  $x \leq 1.5$  时, 样品具有单一的 YIG 相; 当固溶量提高到  $x=2.0$  时, YIG 相依然为主相, 并观察到  $\text{NdFeO}_3$  相和极微量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相。从图 1 还观察到所有图谱中 YIG 相的特征峰向低角度方向偏移(局部放大图), 并且偏移量逐渐增加, 这和已有的报道类似<sup>[21]</sup>。因此, 在固溶量  $x=1.5 \sim 2.0$  之间选择了更小的浓度梯度对 YIG 固化体的  $\text{Nd}^{3+}$  固溶极限进行研究。图 1(b)为  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $1.7 \leq x \leq 2.0$ ) 样品的 XRD 图谱, 如图所示, 当  $x=1.7$  时, 样品具有纯相 YIG 结构; 当  $x \geq 1.8$  时, 样品具有 YIG 相、 $\text{NdFeO}_3$  (红色箭头) 和极微量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 说明当 Nd 掺杂量  $x > 1.8$  时, 样品中会形成  $\text{NdFeO}_3$ 。纯相 YIG 基固化体对  $\text{Nd}^{3+}$  的固溶极限约为 29.5% ( $x=1.7$ ) (质量分数)。

$\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x < 2$ ) 晶胞参数与 Nd 固溶量的关系如图 2 所示。从图 2 可以发现, 随着 Nd 掺杂量增加, 晶胞参数随之增大, 二者近似呈线性变化趋势。这主要是由于原晶体结构中离子被半径更大的离子占据造成的。研究结果也表明  $x \geq 1.7$  时,  $\text{Nd}^{3+}$  几乎不能再进入 YIG 晶格中, 而是形成新相  $\text{NdFeO}_3$ 。本研究的这一变化趋势是由于 YIG 结构中  $\text{Y}^{3+}$  (8 配位, 离子半径为 0.102 nm) 被  $\text{Nd}^{3+}$  (8 配位, 离子半径为 0.112 nm) 取代形成的。因此, 晶格常数  $a$  随固溶量  $x$  增加而增大, 这一结果与 Vegard 定律相一致<sup>[22]</sup>, 同时证明  $\text{Nd}^{3+}$  已成功固溶进 YIG 结构中。

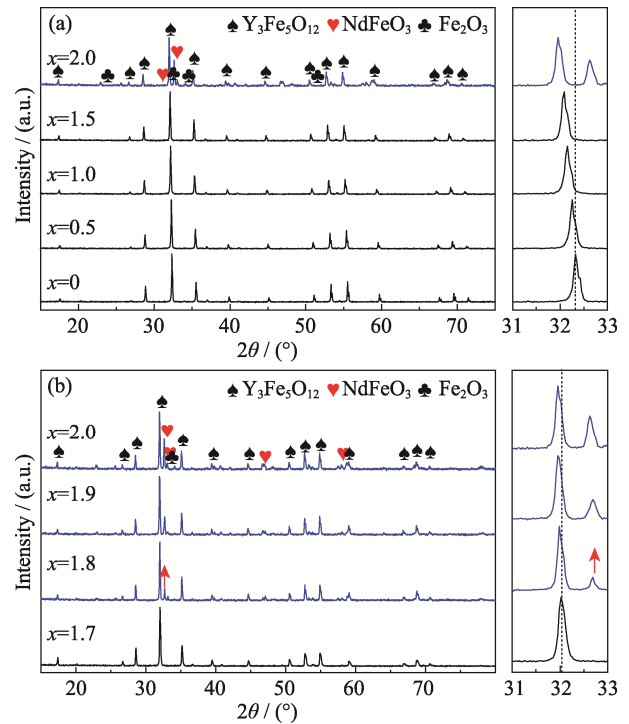


图 1 (a)  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) (大浓度梯度) 和 (b)  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $1.7 \leq x \leq 2.0$ ) (小浓度梯度) 样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of (a)  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ , large gradient) and (b)  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $1.7 \leq x \leq 2.0$ , small gradient)

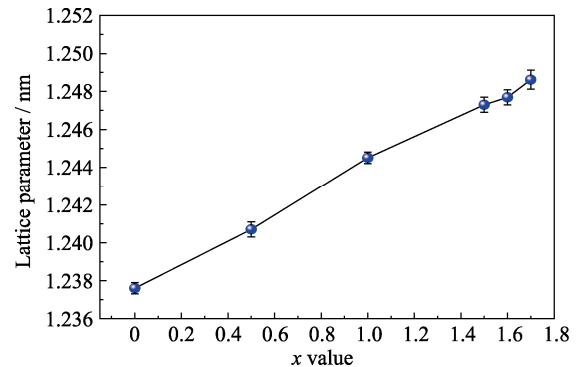


图 2  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x < 2$ ) 晶胞参数随 Nd 固溶量的变化趋势  
Fig. 2 Variation trend of lattice parameter of  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x < 2$ ) with Nd amount

### 2.2 微观结构分析

图 3 为  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 样品的 SEM 照片, 从图中可以看出, 所有样品的晶粒紧密相连, 晶界清晰, 表现出良好的致密性。从图 3 还可以观察到, 随着  $\text{Nd}^{3+}$  添加量增加, 样品晶粒尺寸逐渐变大, 大小更加均匀。图 3(a~c) 的样品均只含有单一的形貌, 这与 XRD 结果一致。并对纯相样品进行元素分析, 图 4 为  $x=1.5$  (图 3(a)) 样品的 EDS 元素分布图, 可以看出 Y、Fe 和 Nd 均匀分布于样品中, 再一次证实 Nd 成功固溶于 YIG 结构中。图 3(d) 为固溶量  $x=2.0$  的样品的 SEM 照片, 从图中可以看出, 除

YIG 相以外, 图中还存在白色和黑色两种颗粒, 对这两种颗粒进行元素的半定量分析, 图 3(e, f)为  $x=2.0$  样品中两种颗粒的 EDS 图像。EDS 分析结果表明, 白色颗粒①为含微量 Y 元素的  $\text{NdFeO}_3$ , 黑色

颗粒②为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。这和 XRD 分析结果一致。形貌分析结果表明, 添加 Nd 会促使 YIG 陶瓷晶粒尺寸增大以及晶粒生长更加均匀致密; 达到 Nd 的固溶极限后, 会生成  $\text{NdFeO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相。

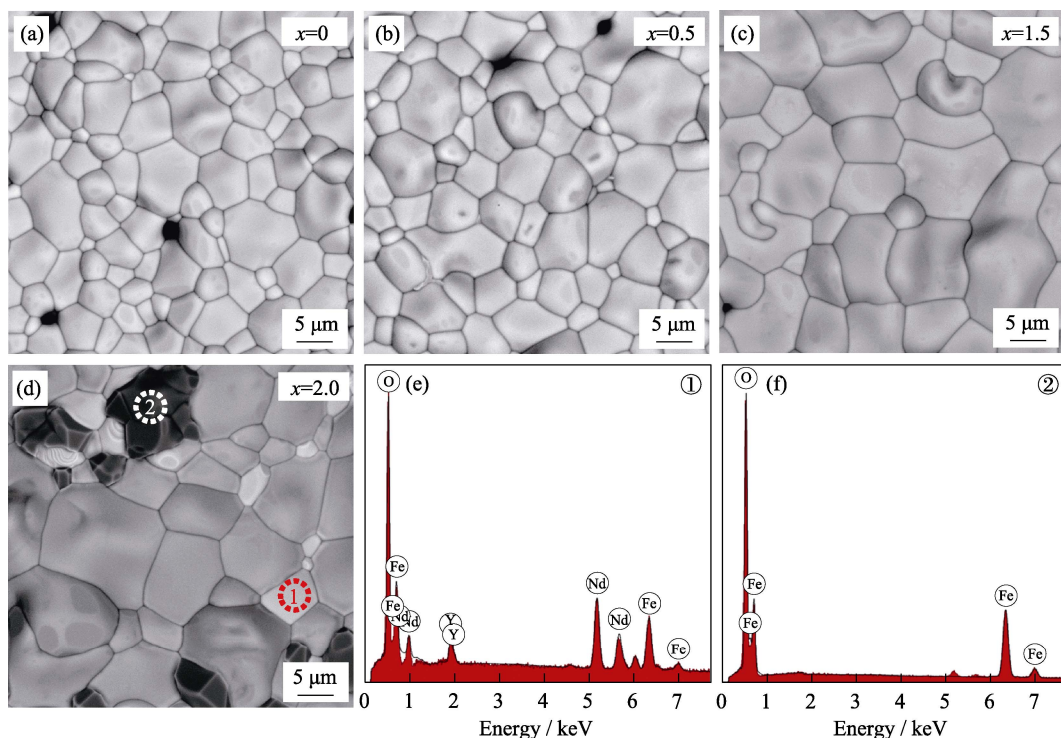


图 3  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 样品的 SEM 照片 (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1.5$ , (d)  $x=2.0$  及 (e, f) 图 (d) 对应 EDS 点分析  
Fig. 3 SEM images of  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) when (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1.5$ , (d)  $x=2.0$ , and (e, f) EDS analyses of corresponding spots in (d)

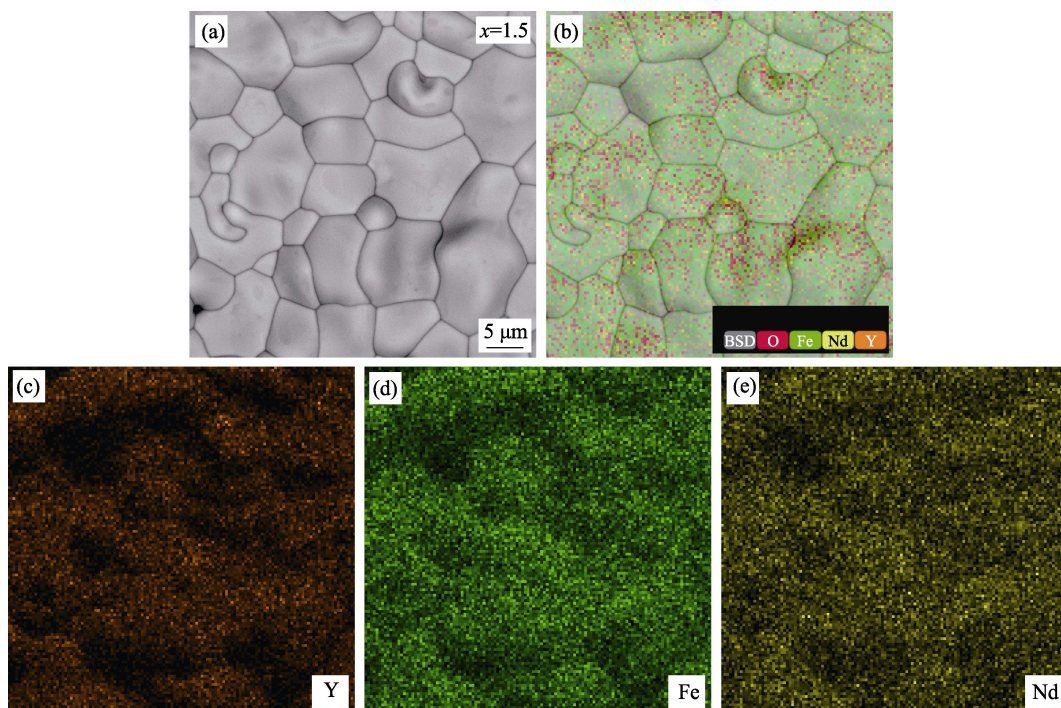


图 4  $x=1.5$  样品的 EDS 元素分布图  
Fig. 4 EDS elements mappings of the sample  $x=1.5$   
Colorful figures are available on website

### 2.3 固化体的密度

为了了解固化体的密度变化情况, 采用阿基米德排水法测量样品的密度和孔隙率, 使用游标卡尺测量样品烧结前后的直径, 计算其线性伸缩率。线性伸缩率计算公式为  $k = ((l-l')/l) \times 100\%$  ( $l$  为烧结前直径,  $l'$  为烧结后直径)。

图 5 为样品的密度分析结果。系列纯相样品的密度为  $4.5 \sim 5.31 \text{ g/cm}^3$ , 线性收缩率最大可达到 5.27%。图 5(a) 为密度与线性伸缩率随固容量  $x$  的变化趋势, 可以看到, 样品的密度随 Nd 添加量的增加而变大, 且样品的宏观直径逐渐缩小, 二者规律相近。样品宏观体积减小也是密度增加的原因之一。这一规律与 SEM 结果中致密性增加一致。图 5(b) 为相对密度

与孔隙率随固容量  $x$  的变化趋势。结果表明, 随着固容量  $x$  增大, 孔隙率逐渐降低至 1.41% 左右, 样品的相对密度也有所增加, 纯相样品的最大相对密度为 93.5%。上述结果表明, 随着 Nd 掺入, 样品的体积减小, 密度增加, 孔隙率降低。这对固化体的化学稳定性以及运输储存都有积极的影响。

### 2.4 化学稳定性分析

图 6 显示了浸出实验中  $\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  陶瓷样品中 Y 的归一化浸出率 ( $\text{LR}_Y$ ) 和 Nd 的归一化浸出率 ( $\text{LR}_{\text{Nd}}$ )。通过数据分析显示, 在 pH 3, pH 7 和 pH 11 的浸出剂中, 42 d 后  $\text{LR}_Y$  分别为  $5.8 \times 10^{-6}$ 、 $6.2 \times 10^{-6}$  和  $4.3 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $\text{LR}_{\text{Nd}}$  为  $5.6 \times 10^{-5}$ 、 $2.3 \times 10^{-5}$ 、 $2.5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。从图中可以看出, 元素的归一化

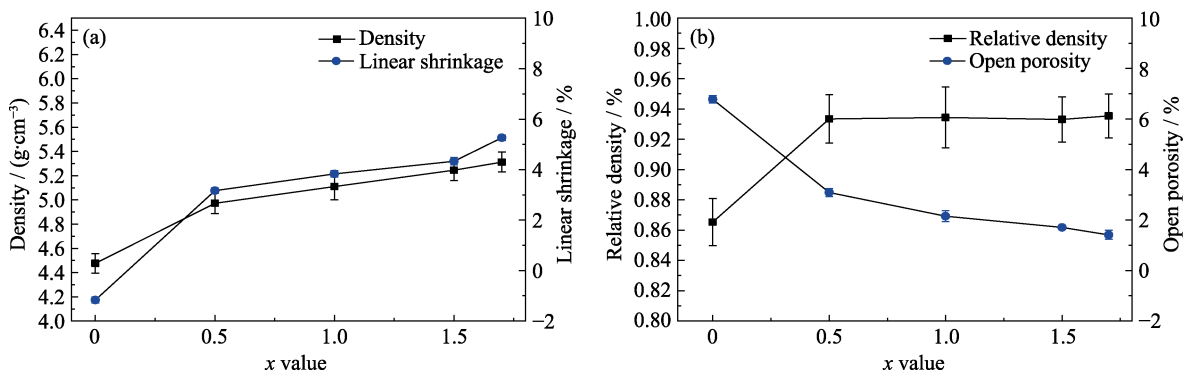


图 5  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 样品的 (a) 密度和线性伸缩率, (b) 相对密度和孔隙率

Fig. 5 (a) Density and linear shrinkage, (b) relative density and open porosity of  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

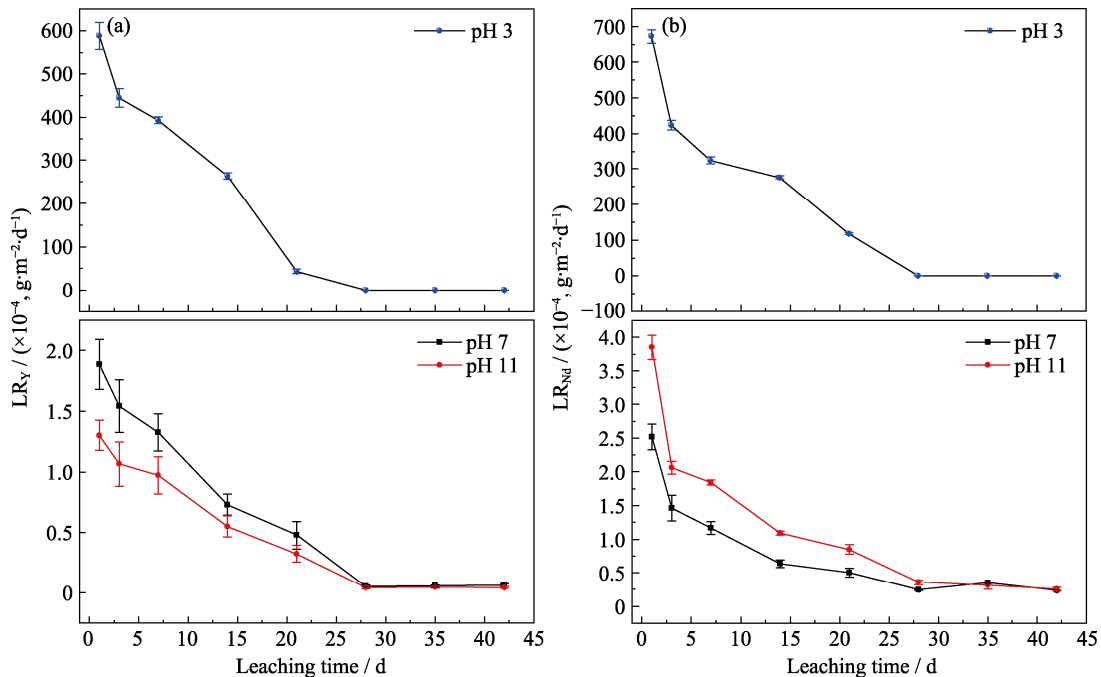


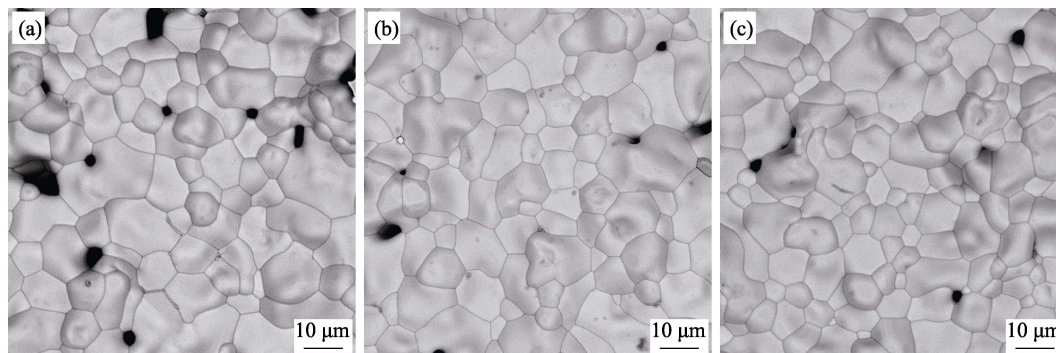
图 6  $\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  陶瓷在不同 pH 浸出剂中 (a) Y 和 (b) Nd 的归一化浸出率

Fig. 6 Normalized release rates of (a) Y and (b) Nd in  $\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ceramics in the leaching solution with different pH

表 1 几种不同石榴石浸出率对比

Table 1 Normalized release rates of several different garnets

Material	Normalized release rate/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	Ref.
$\text{Ca}_{1.59}\text{Gd}_{1.01}\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{1.14}\text{Fe}_{0.77}\text{Fe}_{3.03}\text{O}_{12}$	$10^{-6}\sim 10^{-3}$	[7]
LuAG, YAG	$10^{-5}\sim 10^{-4}$	[28]
$(\text{Ca}_{1.5}\text{GdTh}_{0.5})(\text{ZrFe})(\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	$10^{-6}\sim 10^{-3}$	[29]
Ce-doped YIG	$10^{-5}\sim 10^{-4}$	[30]
YIG	$10^{-6}\sim 10^{-5}$	In this work

图 7  $\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  陶瓷浸出后的 SEM 照片Fig. 7 SEM images of  $\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ceramics after leaching (a) pH 3; (b) pH 7; (c) pH 11

释放率逐渐降低, 28 d 后逐渐趋于平衡。数据显示,  $\text{LR}_Y$  小于  $\text{LR}_{\text{Nd}}$ , 这是由于大的  $\text{Nd}^{3+}$  取代小的  $\text{Y}^{3+}$ , 其  $\text{Nd}-\text{O}$  键能将小于  $\text{Y}-\text{O}$  键的键能,  $\text{Nd}-\text{O}$  更容易断裂, 从而导致  $\text{Nd}$  元素归一化浸出率更高<sup>[23]</sup>。从图 6 还可以看到, 在浸出实验初期, 酸性溶液中元素释放速率远高于中性和碱性溶液, 平衡后酸性溶液中元素归一化浸出率还略高于中性和碱性溶液。这就表明, YIG 陶瓷固化体在酸性环境中的稳定性略差于中性或碱性<sup>[23]</sup>。

在相似环境中, YIG 陶瓷固化体的化学稳定性与其它陶瓷固化体(如烧绿石( $10^{-5} \text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[24]</sup>, 锆石( $10^{-5} \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>, 独居石( $10^{-6}\sim 10^{-3} \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>和钛锆钽矿( $10^{-4} \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[27]</sup>)相当。另外, YIG 陶瓷固化体与其他石榴石的化学稳定性也相当(表 1)。对浸出后样品的微观形貌进行观察分析, 如图 7 所示。与浸出前样品相比, 浸出后样品的微观形貌几乎没有变化。这表明样品在不同 pH 浸出剂中均保持着良好的化学稳定性。因此, YIG 陶瓷具有优异的化学稳定性, 是潜在的三价锕系核素固化体。

### 3 结论

采用高温固相法成功合成了  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0\leq x\leq 2$ ) 系列固化体, 对 YIG 陶瓷固化三价模拟锕系核素的相演变和微观结构影响行为进行了研究。结果表明,

$\text{Nd}$  均匀地固溶于 YIG 结构中。当  $x\leq 1.7$  时, YIG 基固化体为纯相 YIG; 当  $x\geq 1.8$  时, YIG 基固化体为 YIG、 $\text{NdFeO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  三相共存。纯相 YIG 基固化体对  $\text{Nd}^{3+}$  的固溶极限约为 29.5%(质量分数)。随着  $\text{Nd}$  固溶量增加, 晶粒更大且尺寸更均匀, 固化体的密度增加(最大密度  $5.31 \text{g}/\text{cm}^3$ , 约为理论密度的 93.5%), 体积减小, 孔隙率减小。浸出实验结果显示, YIG 陶瓷的元素归一化浸出率为  $10^{-6}\sim 10^{-5} \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , 表现出优异的化学稳定性。同时, YIG 陶瓷固化体在酸性条件下稳定性略差于中性或碱性。该研究为 YIG 固化体固化三价锕系核素的研究提供基础实验数据, 为进一步研究奠定了基础。

### 参考文献:

- [1] 考夫曼, 汤宝龙译. 核燃料循环中放射性废物的处理和处置. 北京: 原子能出版社, 1981.
- [2] 连培生. 原子能工业. 北京: 原子能出版社, 2002.
- [3] WHITTLE K. The Challenges of Nuclear Waste. Nuclear Materials Science. Bristol: IOP Publishing, 2016: 1–21.
- [4] CORKHILL C, HYATT N. Nuclear Waste Management. Bristol: IOP Publishing, 2018.
- [5] RINGWOOD A E, KESSON S E, WARE N G, *et al.* Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, 1979, **278**: 219–223.
- [6] ORLOVA A I, OJOVAN M I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. *Materials*, 2019, **12**(16): 2638–2683.
- [7] LIVSHITS T S. Stability of artificial ferrite garnets with actinides and lanthanoids in water solutions. *Geology of Ore Deposits*, 2008,

- 50(6): 470–481.
- [8] ZHANG J, LIVSHITS T S, LIZIN A A, *et al.* Irradiation of synthetic garnet by heavy ions and  $\alpha$ -decay of  $^{244}\text{Cm}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2010, **407(3)**: 137–142.
- [9] GUO X, TAVAKOLI A, SUTTON S, *et al.* Cerium substitution in yttrium iron garnet: valence state, structure, and energetics. *Chemistry of Materials*, 2013, **26**: 1133–1143.
- [10] GELLER S. Crystal chemistry of the garnets. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 1967, **125**: 1–47.
- [11] YUDINTSEV S, LAPINA M, PTASHKIN A, *et al.* Accommodation of uranium into the garnet structure. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2002, **713**: 477–480.
- [12] GALUSKINA I O, GALUSKIN E V, ARMBRUSTER T, *et al.* Elbrusite-(Zr)-a new uranian garnet from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist*, 2010, **95(8/9)**: 1172–1181.
- [13] YODINTSEVA T S. Study of synthetic ferrite garnets in context with the problem of immobilization of actinide wastes. *Geology of Ore Deposits*, 2005, **47**: 403–409.
- [14] BORADE R B, SHIRSATH S E, VATS G, *et al.* Polycrystalline to preferred-100 texture phase transformation of yttrium iron garnet nanoparticles. *Nanoscale Advances*, 2019, **1**: 403–413.
- [15] ZHANG S T, WANG L K, XU B L, *et al.* Rapid synthesis of Nd-doped  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  garnet waste forms by microwave sintering. *Ceramics International*, 2021, **47(15)**: 21924–21933.
- [16] EL MAKDAH M H, EL-DAKDOUKI M H, MHANNA R, *et al.* Effects of neodymium substitution on the structural, optical, and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles. *Applied Physics A*, 2021, **127(5)**: 304.
- [17] 高建强, 邓江峡, 郑鹏, 等.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂对 YIG 铁氧体微观结构及磁性能的影响. *电子元件与材料*, 2016, **35(5)**: 40–43.
- [18] DUAN T, DING Y, LUO S L, *et al.* Radionuclides from nature to nature: recent progress in immobilization of high level nuclear wastes in SYNROC. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(1)**: 25–35.
- [19] STRACHAN D M. Results from long-term use of the MCC-1 static leach test method. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1983, **4(2)**: 177–188.
- [20] LI S, LIU J, YANG X, *et al.* Effect of phase evolution and acidity on the chemical stability of  $\text{Zr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SiO}_{4-x/2}$  ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45(3)**: 3052–3058.
- [21] BAÑOS-LÓPEZ E, DE JESÚS F, CORTÉS-ESCOBEDO C, *et al.* Enhancement in Curie temperature of yttrium iron garnet by doping with neodymium. *Materials*, 2018, **11**: 1652.
- [22] VEGARD L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 1921, **5(1)**: 17–26.
- [23] LI S, YANG X, LIU J, *et al.* First-principles calculations and experiments for  $\text{Ce}^{4+}$  effects on structure and chemical stabilities of  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **514**: 276–283.
- [24] ZHANG K, HE Z, PENG L, *et al.* Self-propagating synthesis of  $\text{Y}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore and its aqueous durability as nuclear waste form. *Scripta Materialia*, 2018, **146**: 300–303.
- [25] DING Y, LONG X, PENG S, *et al.* Phase evolution and aqueous durability of  $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Nd}_y\text{O}_{2-y/2}$  ceramics designed to immobilize actinides with multi-valences. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **487**: 297–304.
- [26] ZHAO X, LI Y, TENG Y, *et al.* The structure, sintering process, and chemical durability of  $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{PO}_4$  ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44(16)**: 19718–19724.
- [27] DAN Y, ZHANG K, LE P, *et al.* Solid-state reaction synthesis and chemical stability studies in Nd-doped zirconolite-rich ceramics. *Journal of Rare Earths*, 2018, **36**: 492–498.
- [28] CAPORUSCIO F A, SCOTT B L, XU H, *et al.* Garnet nuclear waste forms-solubility at repository conditions. *Nuclear Engineering and Design*, 2014, **266**: 180–185.
- [29] YUDINTSEV S, OSHEROVA A, DUBININ A, *et al.* Corrosion study of actinide waste forms with Garnet-type structure. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2004, **824**: 1–8.
- [30] LUO S L, XU Z T, LIU J, *et al.* The solubility, microstructure, and chemical durability of Ce-doped YIG ceramics designed as actinide waste forms. *International Journal of Energy Research*, 2022, **45(14)**: 19883–19894.