

熔盐法低温合成掺钕 $ZrSiO_4$ 陶瓷的 物相演变和化学稳定性

刘建^{1,2}, 王凌坤^{1,2}, 许保亮^{1,2}, 赵倩^{1,2},
王耀萱^{1,2}, 丁艺^{1,2}, 张胜泰^{1,2,3}, 段涛^{1,2}

(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. 西南科技大学 国防科技学院, 环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010; 3. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所 高级陶瓷创新研究团队, 绵阳 621900)

摘要: 相较于传统固相烧结方法, 熔盐在较低的温度下提供了快速的传质和成核过程, 可合成用于固化高放废物 (HLW) 的陶瓷固化体。本工作采用熔盐法 (MSS) 在不同烧结温度 (1100、1200、1300、1400、1500 °C) 和不同烧结时间 (3、6、9、12、15 h) 下制备了掺 Nd 的锆石 ($ZrSiO_4$) 陶瓷 ($Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)), 并采用静态浸出试验 (PCT) 研究掺 Nd 的 $ZrSiO_4$ 陶瓷在模拟地质处置环境下的化学稳定性。在熔盐与氧化物最佳摩尔比为 10 : 1、烧结温度为 1200 °C、烧结时间为 6 h 的较温和条件下, 利用熔盐法成功合成了 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$, 可将 Nd 在 $ZrSiO_4$ 中的固溶摩尔分数提高到 8%, 结果显示 MSS 法能够降低陶瓷合成温度, 缩短合成时间, 提高固溶量。 $ZrSiO_4$ 陶瓷对三价锕系核素的固化机理为晶格固化。浸出实验结果显示, Nd 的归一化浸出率 (LR_{Nd}) 低至 $\sim 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。浸出前后 $ZrSiO_4$ 陶瓷未发生物相演变, 展现出较好的结构稳定性。浸出模型显示 Nd 浸出归因于陶瓷表面层发生溶解。研究结果表明, MSS 法是一种高效的合成陶瓷固化体的手段。

关键词: 固化; 锆石; 熔盐; 化学稳定性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Nd-doped $ZrSiO_4$ Ceramics: Synthesis in Molten Salt at Low Temperature, Phase Evolution and Chemical Stability

LIU Jian^{1,2}, WANG Lingkun^{1,2}, XU Baoliang^{1,2}, ZHAO Qian^{1,2},
WANG Yaoxuan^{1,2}, DING Yi^{1,2}, ZHANG Shengtai^{1,2,3}, DUAN Tao^{1,2}

(1. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, School of National Defence Science & Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. Innovation Research Team for Advanced Ceramics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

收稿日期: 2022-12-28; 收到修改稿日期: 2023-02-22; 网络出版日期: 2023-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (U2167221, 21906133, 22176157); 四川省科技厅四川省青年科技创新研究团队 (2021JDTD0019); 国防基础科学研究计划 (JCKY2019404D001)

National Natural Science Foundation of China (U2167221, 21906133, 22176157); Sichuan Youth Science and Technology Innovation Research Team of Sichuan Provincial Science and Technology Department (2021JDTD0019); National Defense Basic Scientific Research Project (JCKY2019404D001)

作者简介: 刘建 (1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1977812990@qq.com

LIU Jian (1995-), male, Master candidate. E-mail: 1977812990@qq.com

通信作者: 段涛, 教授. E-mail: duant@ustc.edu.cn; 张胜泰, 助教. E-mail: 1045477738@qq.com

DUAN Tao, professor. E-mail: duant@ustc.edu.cn; ZHANG Shengtai, assistant. E-mail: 1045477738@qq.com

Abstract: In contrast to conventional solid-phase sintering, molten salt method can provide a fast mass transfer and nucleation process at lower temperatures which has potential to synthesize the ceramic solid solution for immobilization of high-level nuclear waste (HLW). In this work, Nd-doped zircon (ZrSiO₄) ceramics (Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1)) were prepared by the molten salt synthesis (MSS) at different sintering temperatures (1100, 1200, 1300, 1400, 1500 °C) for different sintering time (3, 6, 9, 12, and 15 h). Chemical stability of Nd-doped zircon ceramics in simulated geological disposal environment was studied by static leaching test (PCT). Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} was synthesized by the molten salt method under the optimum molar ratio of molten salt to oxide at 10:1, sintering temperature at 1200 °C and sintering time of 6 h with the solid solution of Nd in ZrSiO₄ being increased to 8% (in mol). The MSS can reduce the synthetic temperature, shorten the sintering time and save the solid solution. The immobilizing mechanism of ZrSiO₄ ceramics for trivalent actinide nuclides is lattice immobilizing. Experimental results show that the normalized leaching rate (LR_{Nd}) of Nd is as low as ~10⁻⁵ g·m⁻²·d⁻¹. ZrSiO₄ ceramics have no phase evolution before and after leaching, suggesting good structural stability. Leaching model consolidates that Nd leaching is due to dissolution of the ceramic surface layer. Data from this study show that MSS is a promising method to synthesize ceramics solid solution.

Key words: immobilization; zircon; molten salt; chemical stability

核能作为一种高效、低排放的清洁能源, 可以持续满足能源需求。但核废料中放射性元素泄露会严重危害生态环境, 必须进行集中处理。将核素固定在陶瓷晶格中, 然后进行深地质处置是目前普遍认可的最行之有效的方法^[1-5]。自 20 世纪 70 年代以来, 提出了多种矿物陶瓷用以固化 HLW, 如石榴石^[6]、锆石^[7]、烧绿石^[8]、独居石^[9]等。

锆石 (ZrSiO₄, I₄₁/amd, Z=4) 具有热稳定性好、化学稳定性好、高温下机械强度高优点^[10-16], 并且由于 ZrSiO₄ 的类质同象能力和耐久性使其可以作为固化锕系元素的候选基材。Gentry 等^[17]成功合成了含钚 9.2%(8.1% ²³⁸Pu; 1.1% ²³⁹Pu) 的锆石^[18], 并且合成了 PuSiO₄, 表明 Pu 有可能完全替代 Zr。这进一步证明锆石是一种优异的固化放射性核素基材。

传统固相烧结方法合成锆石陶瓷需要较高的烧结温度 (1500~1700 °C) 和较长的烧结时间 (48~72 h)^[19-20]。因此, 有必要开发一种快速、高效的合成方法, 在较低的温度和较短的时间内合成 ZrSiO₄ 陶瓷。目前研究的合成方法主要有溶胶-凝胶法^[21]、微波烧结法^[22]和振荡压力烧结 (OPS)^[23]等。Ding 等^[24]采用水热辅助的溶胶-凝胶法在 1450 °C 下保温 6 h 合成了掺 Nd 的 ZrSiO₄ 陶瓷, 固容量有所提高, 但操作复杂, 粉末团聚严重。Duan 等^[22]采用微波烧结法在 1500 °C 下保温 0.5 h 合成了 ZrSiO₄, 虽然烧结时间缩短, 但合成温度仍然过高。振荡压力烧结 (OPS) 必须实时监测压力和密度^[23]。熔盐合成法 (简称 MSS 法) 作为较为经济的新型烧结法之一, 近年来受到广泛关注^[25-26]。MSS 法是通过反应物在熔盐

介质中的部分溶解, 促进反应物在原子或分子水平上的均匀混合和快速扩散, 从而使后续反应在较低温度下进行^[27]。与传统固相烧结法相比, 该方法具有工艺简单、合成温度低、保温时间短、化学成分均匀、晶体形貌好和相纯度高优点。此外, 该法还具有合成所需熔盐类易于分离, 可重复使用, 成本低, 对环境影响小和结晶性好^[28-29]等优点。因此, MSS 法是合成高结晶性固化体的理想合成方法^[30-31]。

本研究采用 MSS 法合成 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1), 使用 Nd 作为三价模拟锕系核素, 在较低温度下就可以得到形状规则、尺寸均匀的 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} 陶瓷。在不同烧结温度和共晶盐摩尔比条件下合成了掺 Nd 的 ZrSiO₄ 陶瓷, 探究了 MSS 法合成掺 Nd 的 ZrSiO₄ 陶瓷的最佳烧结工艺参数及其化学稳定性

1 实验方法

1.1 样品制备

根据类质同象理论, Nd 可以占据锆石中的 Zr 位, 同时考虑到电荷平衡, 其化学通式为 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1)。实验所用化学试剂有氧化锆 (ZrO₂)、二氧化硅 (SiO₂)、氧化钕 (Nd₂O₃)、氯化钠 (NaCl) 和氯化钾 (KCl), 均为 AR 级, 购自阿拉丁试剂有限公司。实验前首先将原料放入干燥箱中干燥 24 h 去除水分, 熔盐介质为 NaCl 和 KCl 的混合物, 摩尔比为 1:1。氧化物原料按适当的化学计量比称重, 熔盐与氧化

物原料按照不同摩尔比(3 : 1, 7 : 1, 10 : 1)分别进行混合。用无水乙醇 (C_2H_5OH , 购自成都科隆, 纯度大于 99.7%) 为介质完全研磨。在高温马弗炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至不同烧结温度(1100、1200、1300、1400、1500 $^\circ\text{C}$) 烧结不同时间(3、6、9、12、15 h)。烧结得到的陶瓷粉末样品用去离子水洗涤, 洗涤后的样品在烘箱中烘干, 最终得到掺 Nd 的 $ZrSiO_4$ 陶瓷粉末样品。MSS 法合成掺 Nd 的 $ZrSiO_4$ 陶瓷实验流程图见图 1。

1.2 表征

用 χ 'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)研究 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 陶瓷的物相演变过程, 入射波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 靶源为 Cu $K\alpha$ 源 (40 kV, 40 mA), 扫描角度 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$, 阶跃宽度为 0.02° , 步时 1.2 s。用扫描电子显微镜(SEM, 15 kV, Ultra 55 型, 德国)分析烧结样品的微观结构。

1.3 化学稳定性

根据标准的静态浸出试验(PCT)测试锆石陶瓷的化学稳定性。浸出剂为去离子水(pH 7), 将样品粉末放入 50 mL 特氟龙压力容器中, 密封并在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中恒温加热。浸出液每间隔一段时间(1、3、7、14、21、28、35 和 42 d)取出, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent7700 \times , Agilent, 美国)测定浸出液中的元素浓度。用公式(1)计算元素的归一化浸出率(LR_i):

$$LR_i = \frac{C_i \cdot V}{S \cdot f_i \cdot t_n} \quad (1)$$

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/S 为浸出液与样品接触面积的比率 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$); f_i 为样品中元素所占的质量分数(%); t_n 为浸泡时间(d)。

浸出机理可用 Groot-van der Sloot 模型^[32]来评价, 该模型可近似为线性方程(2):

$$\lg B_i = A \lg t + \text{const} \quad (2)$$

A 是拟合线性方程的斜率, 代表了淋溶机理。式中, B_i 是第 i 个元素的浸出率 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$), 用公式(3)计算 B_i

的值:

$$B_{in} = C_{in} (V/S) \sqrt{t_n} / (\sqrt{t_n} - \sqrt{t_{n-1}}) \quad (3)$$

其中, n 为第 n 次取样。

2 结果与讨论

2.1 物相演变研究

在熔盐与氧化物原料摩尔比为 10 : 1 的条件下, 采用 MSS 法在不同温度(1100、1200、1300、1400、1500 $^\circ\text{C}$) 的空气中烧结 24 h 制备 $ZrSiO_4$, 产物的 XRD 结果如图 2 所示。结果显示, 在 1200~1500 $^\circ\text{C}$ 范围烧结 $ZrSiO_4$ 的特征衍射峰与标准卡片 PDF71-0991 吻合, 表明当烧结温度达到 1200 $^\circ\text{C}$ 即可获得 $ZrSiO_4$ 相。因此, 通过 MSS 法可以在 1200 $^\circ\text{C}$ 下烧结 24 h 获得 $ZrSiO_4$ 陶瓷。

在熔盐与氧化物原料摩尔比为 10 : 1, 烧结温度为 1200 $^\circ\text{C}$ 条件下, 研究了不同烧结时间(3、6、9、12、15 h)对 $ZrSiO_4$ 物相演变的影响, 其 XRD 结果如图 3 所示。烧结 3 h 得到的样品在 $2\theta = 20^\circ \sim 22.5^\circ$ 范围内存在未反应完全的原料相(SiO_2)。随着反应时间延长至 6 h, 反应得以继续进行直至原料相消失。这是因为低熔点盐合成过程会形成液相环境, 反应物具有一定的溶解度、液相扩散传质阻力较小和流动传质速度较快, 使得在液相环境中形成较快的传质和原子级混合。因此, 在 1200 $^\circ\text{C}$ 条件下 MSS 法合成 $ZrSiO_4$ 的最佳烧结时间为 6 h。

在上述最佳烧结温度(1200 $^\circ\text{C}$)和烧结时间(6 h)条件下, 进一步探究熔盐与氧化物原料不同摩尔比对 $ZrSiO_4$ 物相演变的影响。图 4 为通过 MSS 法采用不同熔盐与氧化物摩尔比(3 : 1, 7 : 1, 10 : 1)在 1200 $^\circ\text{C}$ 烧结 6 h 下合成 $ZrSiO_4$ 的 XRD 图谱。从图 4 可知, 当熔盐与氧化物摩尔比分别为 3 : 1 和 7 : 1 时, 烧结所得 $ZrSiO_4$ 陶瓷中存在 SiO_2 相, 仅在熔盐与氧化物摩尔比为 10 : 1 条件下形成单相 $ZrSiO_4$ 陶瓷。分析认为, 当熔盐不足时, 熔盐熔融而成的液相环境不足以促进原料反应完全。因此采用 MSS 法合成 $ZrSiO_4$ 陶瓷的最佳熔盐与氧化物摩尔比为 10 : 1。

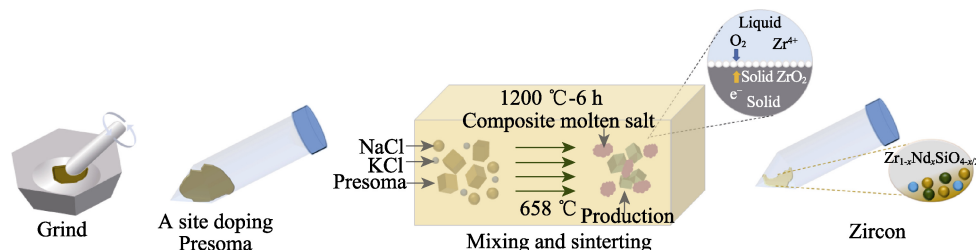


图 1 掺钕 $ZrSiO_4$ 的 MSS 法合成路线

Fig. 1 Synthetic schematic of Nd-doped $ZrSiO_4$ by MSS

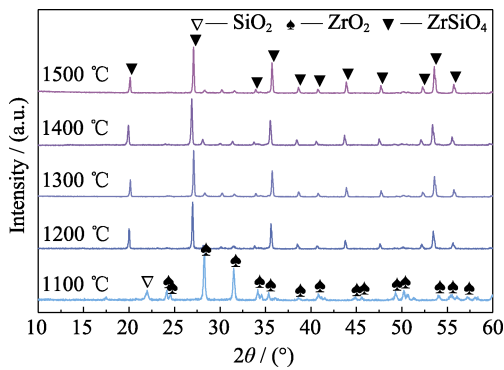


图 2 不同烧结温度(1100、1200、1300、1400、1500 °C)下 MSS 法合成的 ZrSiO₄ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZrSiO₄ synthesized by MSS at different temperatures (1100, 1200, 1300, 1400, and 1500 °C)

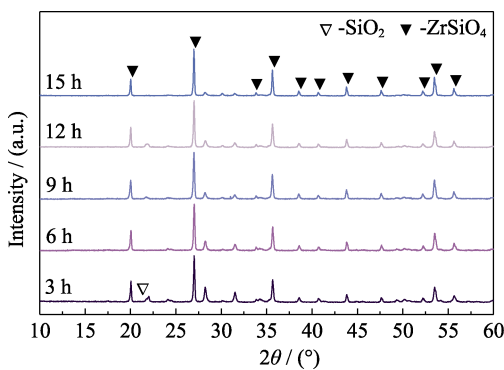


图 3 1200 °C 不同烧结时间(3, 6, 9, 12, 15 h)MSS 法合成 ZrSiO₄ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZrSiO₄ synthesized by MSS at 1200 °C for different time (3, 6, 9, 12, and 15 h)

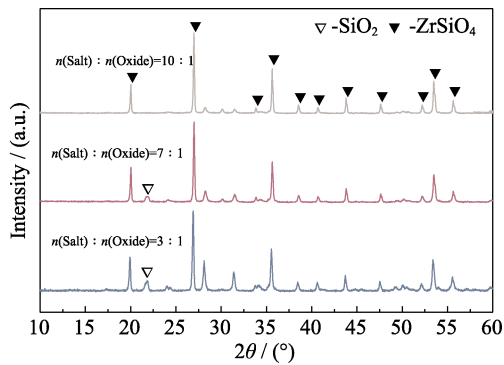


图 4 MSS 法在不同熔盐与氧化物摩尔比下合成 ZrSiO₄ 的 XRD 图谱(1200 °C/6 h)

Fig. 4 XRD patterns of ZrSiO₄ synthesized by MSS with different molar ratios of molten salt to oxide (1200 °C/6 h)

为了更清晰地展示 MSS 法低温、高效合成 ZrSiO₄ 固化体的机理, 绘制了机理示意图。如图 5 所示, 当前驱体和共晶盐被加热到 658 °C^[33]时, 共晶盐将熔融形成液相环境, 传质可以在固-液界面进行, 这比固-固反应具有更大的驱动力, 使得扩散速度加快, 并能够在分子水平上充分混合原料, 固

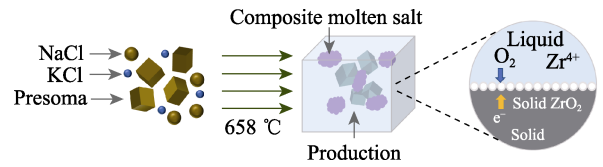


图 5 MSS 法合成 ZrSiO₄ 陶瓷固化体机理图

Fig. 5 Mechanism of ZrSiO₄ ceramics synthesis by MSS

化体在低温下结晶。

进一步研究了 Nd 固溶量的增加对 ZrSiO₄ 固化体物相演变的影响。图 6 为在熔盐与氧化物摩尔比为 10 : 1 和 1200 °C 下烧结 6 h 条件下 MSS 法合成的 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1) 固化体的 XRD 图谱。如图 6 所示, 所有样品均显示出锆石相。当 x ≤ 0.08 时, 呈单相锆石; 当 x = 0.10 时, 样品在 2θ = 27.5° 附近出现一个属于硅酸钕相(Nd₂Si₂O₇)的特征衍射峰, 此时样品为 ZrSiO₄ 和 Nd₂Si₂O₇ 两相共存, 说明在此条件下制备掺 Nd 的锆石(ZrSiO₄)陶瓷最大固溶量为 8%(摩尔分数)。与传统的固相合成法相比, MSS 法提高了 Nd 在 ZrSiO₄ 中的固溶量^[34]。这是由于熔盐形成的液相环境提供的较强极化力会导致 Zr-O 键失稳, 而在相对较低的温度下形成更强的 Nd-O 键。Nd-O 键的形成有效地阻止了 Nd 原子聚集和保护 ZrSiO₄ 晶格结构。因此, MSS 法合成掺钕 ZrSiO₄ 可以在高核素固溶量下具有良好的固化体整体结构的稳定性。

ZrSiO₄ 对 Nd 的固化机理可用 Nd 固溶量对固化体晶格体积的影响来说明。图 7 为 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} 中 Nd 固溶量与晶胞体积之间的关系。随着 Nd 固溶量增加, 晶胞体积增大。从图 6 右侧的主衍射峰的放大图来看, 随着 Nd 固溶量增加, 衍射峰向小角度方向偏移, 这与图 7 中晶胞体积增大而引起晶胞膨胀的结果相同。当 Nd³⁺ 取代六配位上的 Zr⁴⁺ 时,

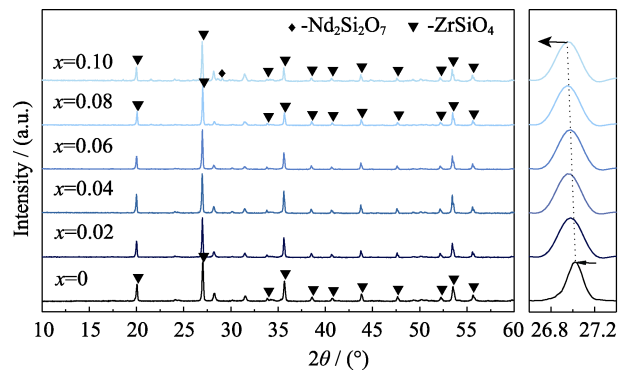


图 6 在 1200 °C 烧结 6 h 条件下 MSS 法合成 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1) 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1) synthesized by MSS at 1200 °C for 6 h

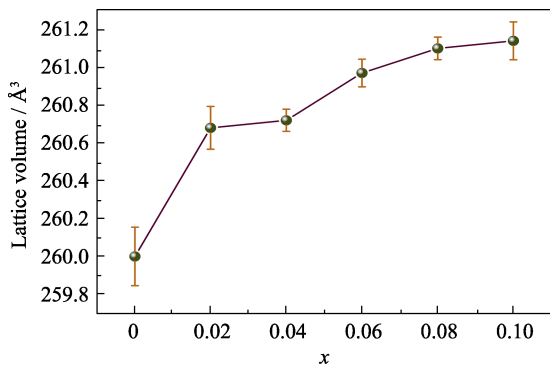


图 7 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 晶格体积随 Nd 含量的变化
Fig. 7 Variation of lattice volume of $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) in contrast to Nd content

电荷补偿通过氧离子空位来实现。虽然氧空位在一定程度上减小了晶格参数, 但 Nd^{3+} 的离子半径比 Zr^{4+} 大得多, 对晶格参数的贡献更大, 因此晶胞体积膨胀是由于离子半径不同导致。本工作中, 较大的阳离子 Nd^{3+} ($r = 0.098$ nm) 将在六配位上取代较小的 Zr^{4+} ($r = 0.072$ nm), 因此随着 Nd 掺杂量增加,

$ZrSiO_4$ 的晶胞体积增大, 这与 Ding 等的结论一致^[34]。晶胞体积膨胀也说明 Nd 已成功进入 $ZrSiO_4$ 的晶格, 其固化机理为晶格固化。

为了进一步研究 Nd 固溶量对 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ 微观结构的变化, 采用 SEM 观察烧结样品的微观形貌, 如图 8 所示。图 8(a~c) 显示了 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($x=0, 0.02, 0.08$) 固化体的 SEM 形貌, 所有样品均呈圆形颗粒, 并具有清晰的晶界。随机选取的 50 个 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($x=0, 0.02, 0.08$) 样品的颗粒利用 Nano Measurer 1.2 计算了颗粒大小分布, 得到了 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ($x=0, 0.02, 0.08$) 的粒度分布, 如图 8(d) 所示。 $ZrSiO_4$ 颗粒尺寸为 (0.50 ± 0.10) μm , $Zr_{0.98}Nd_{0.02}SiO_{3.99}$ 颗粒尺寸为 (0.53 ± 0.11) μm , $Zr_{0.92}Nd_{0.08}SiO_{3.96}$ 颗粒尺寸为 (0.68 ± 0.12) μm 。随着 Nd 固溶量增加, 掺入 Nd^{3+} 使晶胞体积增大, 其晶粒尺寸也增加, 这与图 7 中较大的阳离子 Nd^{3+} ($r = 0.098$ nm) 取代较小的 Zr^{4+} ($r = 0.072$ nm), 因而晶胞体积增大的结果一致。晶胞体积增大, 因而晶粒长大。

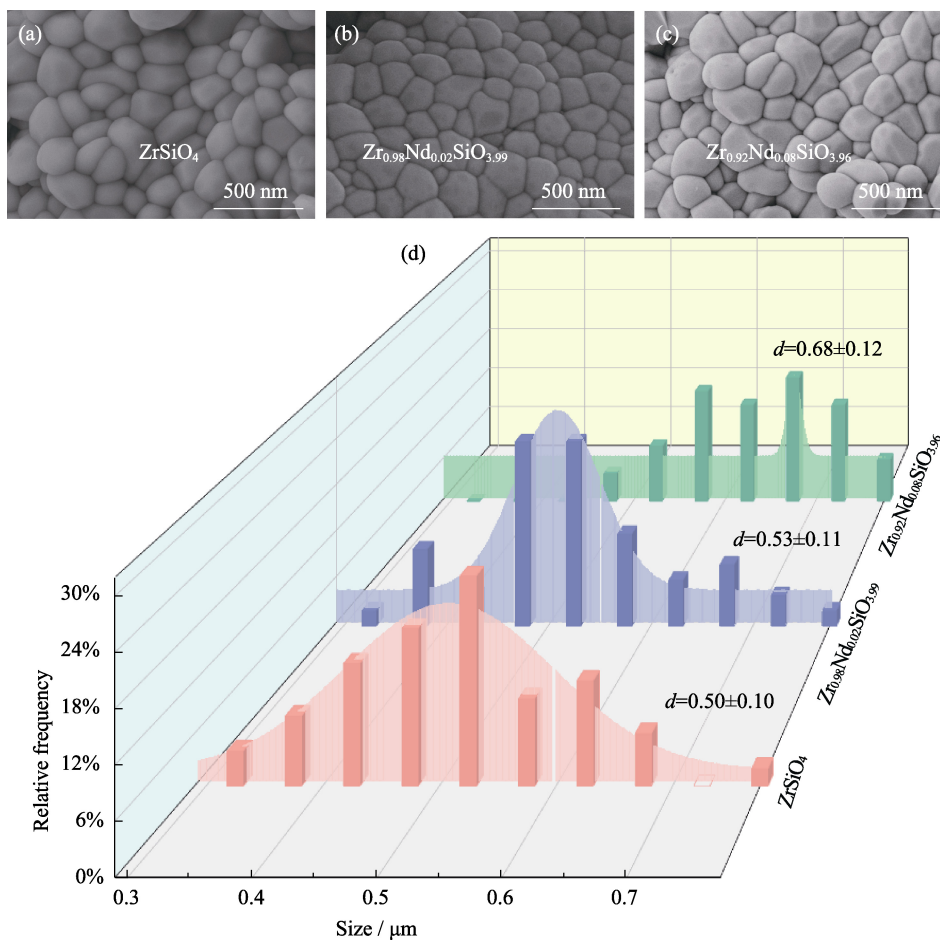


图 8 $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ 的微观形貌及其粒度分布

Fig. 8 Micromorphologies and corresponding particle size distributions of $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$
(a) $ZrSiO_4$; (b) $Zr_{0.98}Nd_{0.02}SiO_{3.99}$; (c) $Zr_{0.92}Nd_{0.08}SiO_{3.96}$; (d) Corresponding particle size distribution

2.2 化学稳定性研究

在长期的地质处置过程中, 固化体会受到化学场、温度场、辐射场、应力场、渗流场和微生物等耦合作用。因此, 评价固化体的稳定性非常重要。本研究用 PCT 方法测试了 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (x = 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10) 的化学稳定性。图 9 显示了不同样品 Nd 的归一化浸出率, 从图中可以看到, 所有样品中 Nd 的浸出率都随着时间推移而下降, 直到浸出 21 d 后稳定在一个恒定值。随着 Nd 固溶量增加, 归一化浸出率略有增大, 浸出 42 d 后, Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (x = 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10) 的归一化浸出率分别为 3.5×10⁻⁵、4.6×10⁻⁵、5.0×10⁻⁵、5.2×10⁻⁵ 和 6.0×10⁻⁵ g·m⁻²·d⁻¹, 优于传统固相合成法合成的 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}^[35], 这表明 MSS 法可以提高固化体的化学稳定性。

为了清晰地展示 Nd 在 ZrSiO₄ 陶瓷中的浸出机理, 绘制了 Groot-van der Sloot 模型图(图 10)。该模型可近似为线性方程, 其斜率可表示淋溶机制。

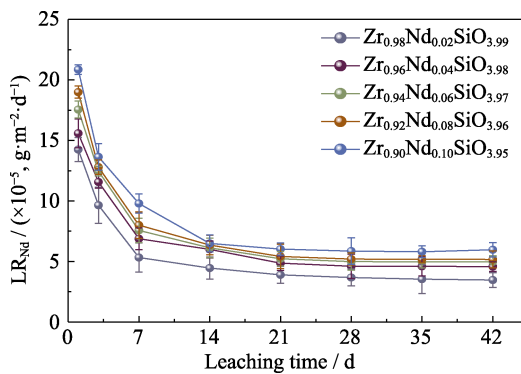


图 9 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10) 的归一化浸出率
Fig. 9 Normalized leaching rate of Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10)

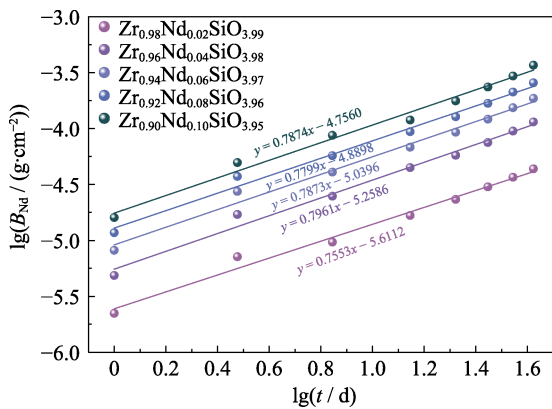


图 10 B_{Nd} 与浸出液接触时间的对数关系
Fig. 10 Logarithmic relationship of B_{Nd} on the time of contact with leaching solution

方程(2)中系数 A 的取值^[32, 36-37]表明: A < 0.35, 对应表面释放; A = 0.35~0.65, 对应内层扩散; A > 0.65, 对应表面溶解。从图 10 可以发现, 在静态模式下, A = 0.75~0.78, 说明 Nd 的浸出是由陶瓷表面层的溶解导致。ZrSiO₄ 浸出机理的研究对深地质处置环境中锕系元素的固定具有重要意义。

通过对浸出后 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10) 样品 XRD 物相演变的研究可判断浸出后陶瓷是否有新相生成。图 11 显示了浸出 42 d 后 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10) 的 XRD 图谱, 可以发现浸出后固化体没有发生物相演变, 表明没有生成新物质。结果表明 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10) 在中性环境中具有良好的化学稳定性。

利用扫描电子显微镜研究浸出后样品微观形貌的变化, 如图 12 所示。从图 12(a, b)可以看出, 在中性介质中浸出 42 d 后, Zr_{0.98}Nd_{0.02}SiO_{3.99} 和 Zr_{0.92}Nd_{0.08}SiO_{3.96} 样品表面有一定程度的溶解, 但没有形成新的物质。这与锆石固化体的核素释放机理(表面溶解)一致。随着固溶量增加, 溶解程度增大, 但仍呈现出完整的结构, 说明此锆石固化体的结构稳定性较好。因此, 可以认为 MSS 法合成的 ZrSiO₄ 陶瓷是一种优异的固化三价锕系元素的候选基材。

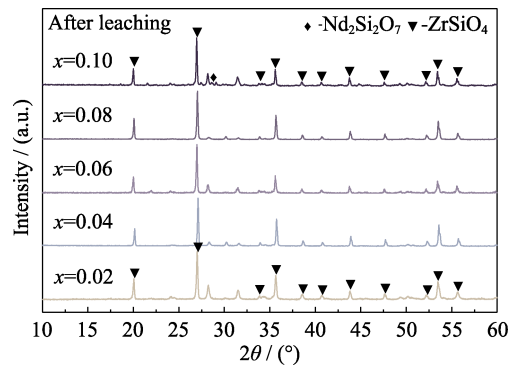


图 11 浸出 42 d 后 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10) 的 XRD 图谱
Fig. 11 XRD patterns of Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0.02≤x≤0.10) after leaching for 42 d

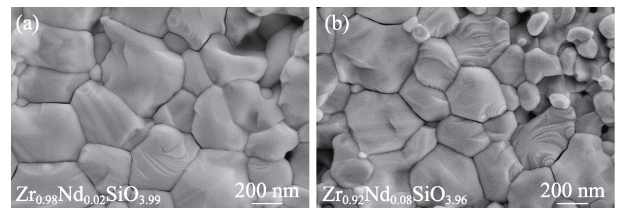


图 12 浸出 42 d 后 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (x=0.02, 0.08) 的 SEM 形貌
Fig. 12 SEM images of Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (x=0.02, 0.08) after leaching for 42 d

3 结论

利用 MSS 法在低温下(1200 °C)、短时间内(6 h)成功合成掺有三价模拟锕系核素 Nd 的 $ZrSiO_4$ 陶瓷, 熔盐与氧化物最佳摩尔比为 10 : 1。MSS 法提高了 $ZrSiO_4$ 陶瓷对 Nd 的固溶极限, 可达 8%(摩尔分数)。MSS 法合成的 $ZrSiO_4$ 颗粒细小、均匀, 且颗粒大小随 Nd 固溶量增加而增大。此外, 掺钕 $ZrSiO_4$ 中的归一化浸出率随 Nd 固溶量增加而略有增加, 21 d 后基本不变。经 42 d 浸出后, $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ 中 Nd 元素的归一化浸出率低至 $\sim 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 且浸出后固化体未发生相演变, 没有生成新物质。在模拟地质处置环境中, MSS 法合成掺 Nd 的 $ZrSiO_4$ 陶瓷的浸出机理为表面溶解。上述结果表明, MSS 法是快速高效合成优异的固化三价锕系元素的候选基材($ZrSiO_4$)陶瓷的新方法。

参考文献:

- [1] HIPPEL F V, EWING R, GARWIN R, *et al.* Nuclear proliferation: time to bury plutonium. *Nature*, 2012, **485**(7397): 167.
- [2] EWING R C. Nuclear waste forms for actinides. *National Academy of Sciences*, 1999, **96**(7): 3432.
- [3] LI S Y, YANG X Y, LIU J, *et al.* First-principles calculations and experiments for Ce^{4+} effects on structure and chemical stabilities of $Zr_{1-x}Ce_xSiO_4$. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **514**: 276.
- [4] LI S Y, LIU J, YANG X Y, *et al.* Effect of phase evolution and acidity on the chemical stability of $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$ ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**(3): 3052.
- [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.
- [6] ZHANG S T, WANG L K, XU B L, *et al.* Rapid synthesis of Nd-doped $Y_3Fe_5O_{12}$ garnet waste forms by microwave sintering. *Ceramics International*, 2021, **47**(15): 21924.
- [7] EWING R C, LUTZE W, WEBER W J. Zircon: a host-phase for the disposal of weapons plutonium. *International Journal of Materials Research*, 1995, **10**(2): 243.
- [8] LU X R, SHU X Y, SHAO D, *et al.* Radiation stability of $Gd_2Zr_2O_7$ and $Nd_2Ce_2O_7$ ceramics as nuclear waste forms. *Ceramics International*, 2017, **44**(1): 760.
- [9] YANG H, TENG Y, REN X, *et al.* Synthesis and crystalline phase of monazite-type $Ce_{1-x}Gd_xPO_4$ solid solutions for immobilization of minor actinide curium. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **444**(1/2/3): 39.
- [10] HANNAH G D, LISA J Z, MAURICIO M, *et al.* Zirconium stable isotope analysis of zircon by MC-ICP-MS: methods and application to evaluating intra-crystalline zonation in a zircon megacryst. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, **35**: 1167.
- [11] WANG X, XUE Z L, ZHOU Z M, *et al.* Influences of $ZrSiO_4$ doping on microstructure and mechanical properties of Y_2SiO_5 - $ZrSiO_4$ ceramics. *Ceramics International*, 2021, **48**(1): 1277.
- [12] XIONG Y W, LI J J, ZHAO D D, *et al.* High capacity synergistic immobilization of simulated trivalent actinides by zirconia/zircon multiphase ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**(2): 2472.
- [13] YANG X Y, LI S Y, YI Y, *et al.* Rapid preparation of zirconia/zircon composites ceramics by microwave method: experiment and first-principle investigation. *Progress in Nuclear Energy*, 2021, **139**: 103839.
- [14] JIANG Z D, XIONG T H, BAI Z M, *et al.* Effect of Si/Zr molar ratio on the sintering and crystallization behavior of zircon ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(13): 4605.
- [15] DING Y, JIANG Z D, XIONG T H, *et al.* Phase and microstructure evolution of $0.2Zr_{1-x}Ce_xO_2/Zr_{1-y}Ce_ySiO_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$) ceramics designed to immobilize tetravalent actinides. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **539**: 152318.
- [16] MARTINEZ J M, BIESUZ M, DONG J, *et al.* Flash sintering of zircon: rapid consolidation of an ultrahigh bandgap ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **9**(1): 374.
- [17] GENTRY R V, SWORSKI T J, MCKOWN H S, *et al.* Differential lead retention in zircons: implications for nuclear waste containment. *Science*, 1982, **216**(4543): 296.
- [18] WEBER W J. Self-radiation damage and recovery in Pu-doped zircon. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1991, **115**(4): 341.
- [19] DING Y, LU X R, DAN H, *et al.* Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides. *Ceramics International*, 2015, **41**(8): 10044.
- [20] DING Y, LU X R, TU H, *et al.* Phase evolution and microstructure studies on Nd^{3+} and Ce^{4+} co-doped zircon ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(7): 2153.
- [21] DING Y, JIANG Z D, LI Y J, *et al.* Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon ($ZrO_2/ZrSiO_4$) composite ceramics by a hydrothermal-assisted Sol-Gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **735**: 2190.
- [22] HU X L, CHEN K, *et al.* Microwave sintering: new technology for ceramic sintering. *China Ceramics*, 1995: 222.
- [23] LI J S, FAN J Y, YUAN Y, *et al.* Effect of oscillatory pressure on the sintering behavior of ZrO_2 ceramic. *Ceramics International*, 2020, **46**(9): 13240.
- [24] DING Y, LI Y J, JIANG Z D, *et al.* Phase Evolution and chemical stability of the Nd_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 system synthesized by a novel hydrothermal-assisted Sol-Gel process. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **510**: 10.
- [25] LI H L, DENG J X, CHEN J J, *et al.* Topochemical molten salt synthesis for functional perovskite compounds. *Chemical Science*, 2016, **7**(2): 855.
- [26] GEORGE Z C, DEREK J F. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 2000, **407**: 361.
- [27] HUANG Z, LI F L, JIAO C P, *et al.* Molten salt synthesis of $La_2Zr_2O_7$ ultrafine powders. *Ceramics International*, 2016, **42**(5): 6221.
- [28] DASH A, VASSEN R, GUILLON O, *et al.* Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air. *Nature Materials*, 2019, **18**(5): 465.
- [29] LI Y, SHAO H, LIN Z, *et al.* A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nature materials*, 2020, **19**(4): 894.
- [30] TAŞ A C. Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **84**(2): 295.
- [31] EINARSRUDE M A, GRANDE T. 1D oxide nanostructures from chemical solutions. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(7): 2187.
- [32] DE GROOT G J, VAN DER SLOOT H A. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. *ASTM Special Technical Publication*, 1992, **2**: 149.
- [33] GILBERT, MATTHEW R. Molten salt synthesis of titanate pyrochlore waste-forms. *Ceramics International*, 2016, **42**(4): 5263.
- [34] DING Y, LU X R, DAN H, *et al.* Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides. *Ceramics International*, 2015, **41**(8): 10044.
- [35] DING Y, JIANG Z D, LI Y J, *et al.* Effect of alpha-particles irradiation on the phase evolution and chemical stability of Nd-doped zircon ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **729**: 483.
- [36] XUE Q, WANG P, LI J S, *et al.* Investigation of the leaching behavior of lead in stabilized/solidified waste using a two-year semi-dynamic leaching test. *Chemosphere*, 2017, **166**: 1.
- [37] ALEKSEEVA L, NOKHRIN A, BOLDIN M, *et al.* Study of the hydrolytic stability of fine-grained ceramics based on $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ oxide with a garnet structure under hydrothermal conditions. *Materials*, 2021, **14**: 2125.