

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.786:[666.3-121+666.3-127.7]

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ ВОЛЬФРАМАТЫ SrWO_4 И $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$
СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2019 г. Е. А. Потанина¹*, А. И. Орлова¹, А. В. Нохрин¹, Д. А. Михайлов¹, М. С. Болдин¹,
Н. В. Сахаров¹, О. А. Белкин¹, Е. А. Ланцев¹, М. Г. Токарев¹, В. Н. Чувильдеев¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950 Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23

*e-mail: ekaterina.potanina@list.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Методом искрового плазменного спекания впервые получены мелкозернистые керамики SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ со структурой шеелита, обладающие высокой относительной плотностью (99 и 95.8%), которые могут являться перспективными матрицами для консолидации компонентов радиоактивных отходов. Фазовая принадлежность керамик определена методом рентгенофазового анализа, микроструктура исследована методом рентгеноэлектронной микроскопии. Установлено, что исследуемые вольфраматы спекаются при достаточно низких температурах (580–665°C). Показано, что интенсивность уплотнения вольфраматов на начальной стадии спекания определяется степенью агломерированности порошков. Установлено, что энергия активации мелкозернистых керамик со структурой шеелита в области высоких температур соответствует энергии активации диффузии кислорода по границам зерен.

Ключевые слова: керамики, плотность, диффузия, энергия активации, Spark Plasma Sintering

DOI: 10.1134/S0044457X19030164

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из наиболее перспективных материалов для иммобилизации высокоактивных компонентов радиоактивных отходов (РАО) являются минералоподобные соединения [1–4]. Соединения со структурами природных минералов монацита [5–7], коснарита (NZP) [8–10], лангбейнита [9, 11] и др. хорошо изучены. Керамические материалы со структурой шеелита менее изучены, хотя в последнее время к ним проявляется повышенный интерес [12–16].

Природный шеелит – CaWO_4 , в котором катион Ca^{2+} может частично или полностью замещаться на Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , РЗЭ, Nb^{5+} , Ta^{5+} , а катион W^{6+} – на Ge^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , I^{7+} , Re^{7+} [17, 18]. Изоструктурные шеелитоподобные соединения могут содержать в своем составе элементы, изотопы которых присутствуют в отходах радиохимической технологии [17]. Среди них в качестве наиболее перспективных выделяются твердые растворы вольфраматов цезрия, урана, плутония, америция [19–21]. Важной особенностью вольфраматов со структурой шеелита является их способность образовываться

при осаждении в расплавах хлоридов щелочных элементов и обладать по отношению к ним высокой химической устойчивостью [22, 23]. Это важно при разработке методов консолидации РАО пирохимической технологии регенерации МОХ-топлива, когда необходимо обеспечить высокую устойчивость материалов по отношению к хлоридным расплавам LiCl-KCl [23], используемым при переработке облученного ядерного топлива.

Отметим, что общей задачей разработки новых материалов для иммобилизации РАО является формирование высокоплотной структуры в спеченных материалах, что при прочих равных условиях позволяет обеспечить высокую гидролитическую и радиационную стойкость керамики.

Керамики на основе соединений со структурой шеелита в большинстве своем получают методом холодного прессования с последующим отжигом в вакууме или на воздухе. В зависимости от состава температуры спекания различаются, однако время спекания схоже – порядка нескольких часов. Так, в [24] порошки $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{CeNbWO}_8$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) спекали при температуре 1200°C с продолжительностью спекания до 9 ч. В [25, 26] образцы керамики $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MoO}_4$ и

$\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) получили за 2 ч для температуры спекания 789 и 950°C соответственно, максимальная относительная плотность составила 96%.

Среди различных вариантов спекания керамики большой интерес представляет технология искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering (SPS)), суть которой состоит в высокоскоростном (до 2500 град/мин) нагреве материала путем пропускания миллисекундных импульсов тока большой мощности (до 5000 А) через пресс-форму с порошком спекаемого материала в вакууме или инертной среде с одновременным приложением давления. Технология SPS сочетает в себе комплекс факторов, обеспечивающих положительное влияние на ускорение процесса спекания: сверхвысокие скорости спекания, вакуум или инертная среда, приложение давления и изменение его величины непосредственно в процессе спекания, возможность изменять скорость нагрева на различных этапах спекания, а также реализации ступенчатых режимов спекания и др. [27–31]. Вследствие этого получаемые методом SPS керамики обладают высокой плотностью, термической стабильностью и хорошими физико-механическими свойствами [32–34]. В настоящее время многими исследователями метод SPS рассматривается как один из наиболее перспективных для получения керамических материалов для ядерной энергетики [35–38], хотя механизмы высокоскоростного спекания мелкозернистых керамических материалов остаются не до конца изученными [30, 39–41].

Цель работы – получение методом SPS перспективных вольфраматов, содержащих неодим и стронций, изучение особенностей высокоскоростного спекания керамики, а также исследование структуры и свойств вольфраматов SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, где Nd и Sr имитируют минорактиниды, например америций Am и продукты ядерного деления (редкоземельные компоненты и стронций-90).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки вольфраматов синтезировали методом соосаждения из водных растворов. Вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде при 80°C и постоянном перемешивании. После полного растворения вольфрамата аммония добавляли нитраты стронция, натрия и неодима. Суспензии перемешивали в течение 30 мин с помощью магнитной мешалки, затем высушивали при 90 (12 ч), 120°C (2 ч), механически диспергировали в течение 10 мин и отжигали последовательно при 800, 900, 1000, 1100°C в воздушной печи SNOL-1 625/11-43 в течение 10 ч с промежуточным диспергированием

на каждой стадии. Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Керамики спекали на установке Dr. Sinter model SPS-625 (SPS Syntex Inc.). Нагрев до температуры 770°C со скоростью 30°C/мин проводили в вакууме (6 Па) при одноосном напряжении 75 МПа. Образцы при температуре спекания не выдерживали ($\tau = 0$). Температуру спекания образцов диаметром 12 мм измеряли с помощью пирометра Chino IR-AH, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Вклад теплового расширения системы машина–образец при построении зависимостей усадки (L) и скорости усадки (S) от температуры нагрева учитывали в соответствии с подходом, описанным в [33]. Точность измерения температуры $\pm 10^\circ\text{C}$, точность поддержания давления – ± 0.1 МПа.

Функциональный состав соединений исследовали методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье-спектрофотометра Shimadzu FTIR-8400S при комнатной температуре в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α -излучение, режим съемки $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$, скорость сканирования 2 град/мин). Кристаллографические параметры элементарных ячеек рассчитывали по данным РФА, используя специальное программное обеспечение Powder Diffraction Phase Analysis PhasAnX (для установления расположения дифракционных максимумов) и KRIST (для непосредственного расчета кристаллографических параметров).

Для исследования микроструктуры порошков и керамики использовали растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Плотность спеченных образцов (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA 225D. Точность ± 0.01 г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные вещества представляют собой агломерированные белые (Sr-содержащие) или темнолиловые (Nd-содержащие) порошки. Плотность упаковки порошков SrWO_4 в агломератах намного меньше, чем порошков $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (рис. 1а, 1б). Порошки имеют ограниченную форму. Распределение частиц порошков по размерам неоднородно: в композициях присутствуют как крупные (средний размер достигает 10 мкм), так и ультрадисперсные частицы величиной < 1 мкм (рис. 1в, 1г).

Для исследования методом ИК-спектроскопии использовали образцы, отожженные при 800°C и хранившиеся затем на воздухе. В ИК-спектре образца $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (рис. 2, кривая 2)

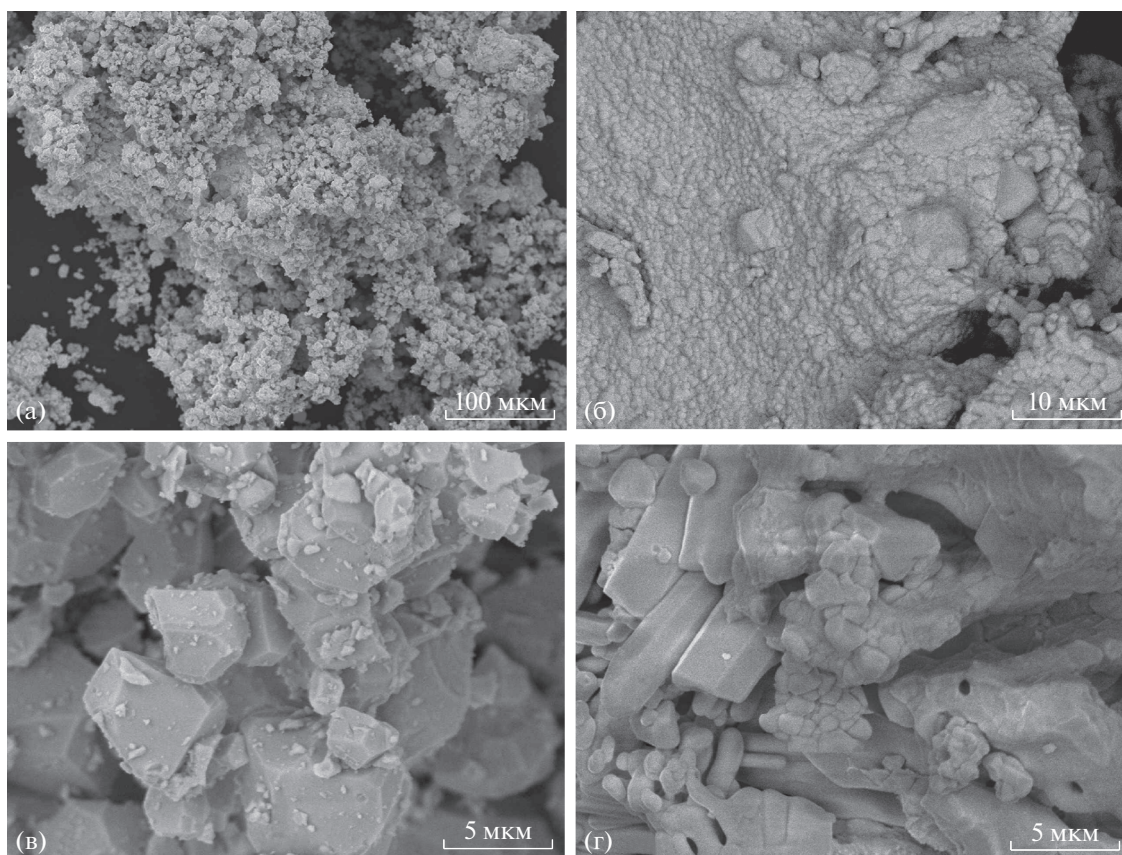


Рис. 1. Изображения структуры порошков SrWO₄ (а, в) и NaNd(WO₄)₂ (б, г) при различных увеличениях.

присутствуют полосы поглощения при 3388 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей Н–О поверхностных гидратных слоев, и при 1616 и 1384 см⁻¹, отвечающие деформационным колебаниям связей Н–О–Н гидратных молекул воды. Полоса в области 2348 см⁻¹ связана с валентными колебаниями молекул углекислого газа, область ИК-частот < 1000 см⁻¹ относится к характеристическим колебаниям связей W–O. Полоса при 427 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям группы WO₄, полосы поглощения при 932 и 844 см⁻¹ – симметричным валентным колебаниям вольфраматных тетраэдров, а полосы при 810 и 721 см⁻¹ – асимметричным валентным колебаниям. И гидратная вода, и углекислый газ могут сорбироваться на веществе за время хранения образцов после отжига.

Результаты РФА показывают, что соединения SrWO₄ и NaNd(WO₄)₂ кристаллизуются в структуре шеелита, пр. гр. *I*₄/a (база данных ICDD PDF #08-0490 и #79-1119 соответственно) (рис. 3). Кристаллографические параметры элементарных ячеек полученных соединений имеют следующие значения: SrWO₄ – $a = b = 5.4293 \pm 0.0005$, $c =$

11.9781 ± 0.0017 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, для NaNd(WO₄)₂ – $a = b = 5.2954 \pm 0.0006$, $c = 11.4930 \pm 0.0015$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Теоретические значения плотности (ρ_{th}) керамик SrWO₄ и

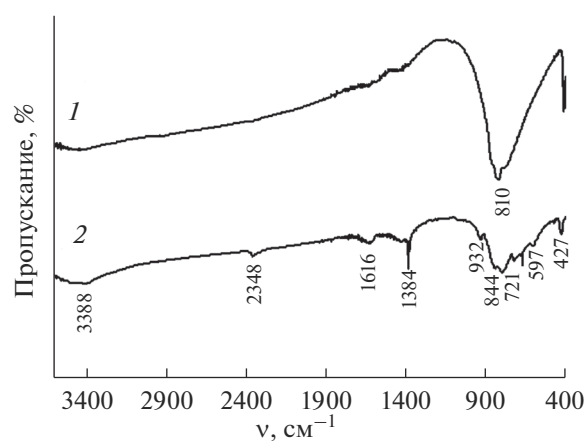


Рис. 2. ИК-спектры образцов SrWO₄ (1) и NaNd(WO₄)₂ (2).

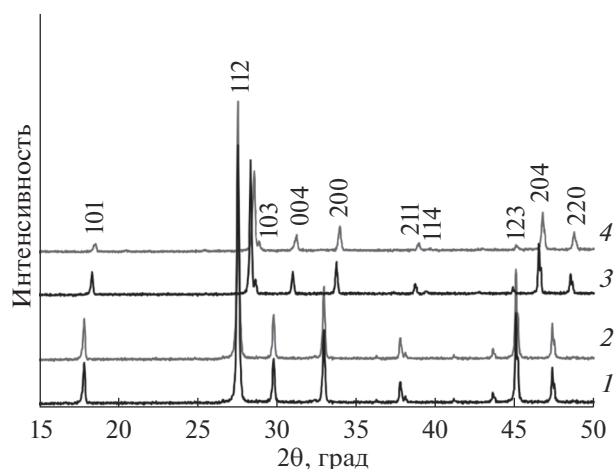


Рис. 3. Дифрактограммы порошков (1, 3) и керамик (2, 4) SrWO_4 (1, 2) и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (3, 4).

$\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ составляют 6.3086 и 6.8290 г/см³ соответственно.

Диagramмы спекания керамик приведены на рис. 4. Видно, что порошки вольфраматов спекаются при достаточно низких температурах. Температуры, соответствующие максимальным значениям скорости спекания T_1 для керамик SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, составляют 580–600 и 645–665°C соответственно. Отметим, что температура начала уплотнения порошков SrWO_4 (240–250°C) оказывается меньше температуры порошков $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (585–600°C), что связано, видимо, с более плотной упаковкой агломерированных порошков $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (рис. 1б). Это приводит к более интенсивному спеканию керамики $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, хотя и максимальная усадка L_{max} для порошков SrWO_4 оказывается больше ($L_{\text{max}} = 0.72$ мм), чем для порошков $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ ($L_{\text{max}} = 0.53$ мм).

Плотность полученных керамик SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ составляет 99.0 и 95.8% соответственно. Фазовый состав керамик после SPS не изменился (рис. 3), что свидетельствует о высокой термической стабильности кристаллической структуры синтезированных соединений.

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что керамики имеют высокоплотную мелкозернистую структуру (рис. 5). Основная часть зерен керамики SrWO_4 имеет размер от 4 до 10 мкм, а размер зерен керамики $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2 \sim 1$ –2 мкм. В структуре обеих керамик наблюдаются крупные зерна, свидетельствующие об их аномальном росте в процессе спекания керамики. Отметим, что на изломах образцов наблюдаются единичные крупные частицы вольфраматов, сохранившие свою ограниченную форму (рис. 6), что свидетельствует о не-

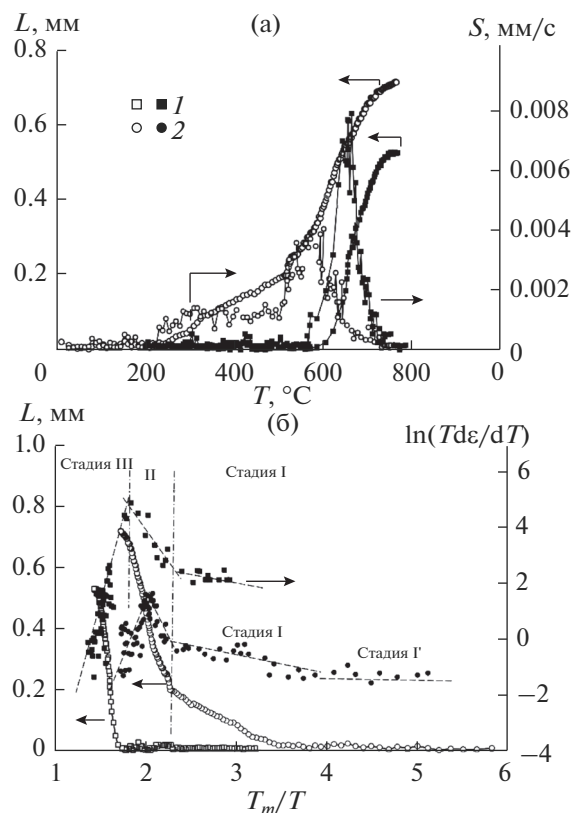


Рис. 4. Diagramмы спекания керамик SrWO_4 (1) и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (2): а – зависимости усадки L (светлые маркеры) и скорости усадки S (темные маркеры) от температуры нагрева (T); б – зависимости $L - T_m/T$ (светлые маркеры) и $\ln(Td\varepsilon/dT) - T_m/T$ (темные маркеры).

завершенности их спекания с основной мелкозернистой керамической матрицей. Объемная доля таких крупных частиц в изломе керамики не превышает 1–2%.

Проанализируем особенности кинетики спекания мелкозернистых порошков вольфраматов на различных стадиях нагрева.

Предварительный анализ доминирующих механизмов диффузии, возникающих на ранних стадиях спекания при непрерывном нагревании, может быть проведен с использованием моделей Young–Culter и Дорна [42], разработанных для анализа режимов неизотермического спекания. В соответствии с данным подходом, предварительная оценка эффективной энергии активации спекания mQ_s (где $m = 1/2$ для объемной диффузии в кристаллической решетке, $m = 1/3$ для зернограничной диффузии [42–44]) при непрерывном нагреве может быть определена по углу наклона зависимости усадки от температуры в полулогарифмических координатах $\ln(Td\varepsilon/dT) - T_m/T$ [45] (рис. 4), где $\varepsilon = L/L_0$, L_0 – начальная вы-

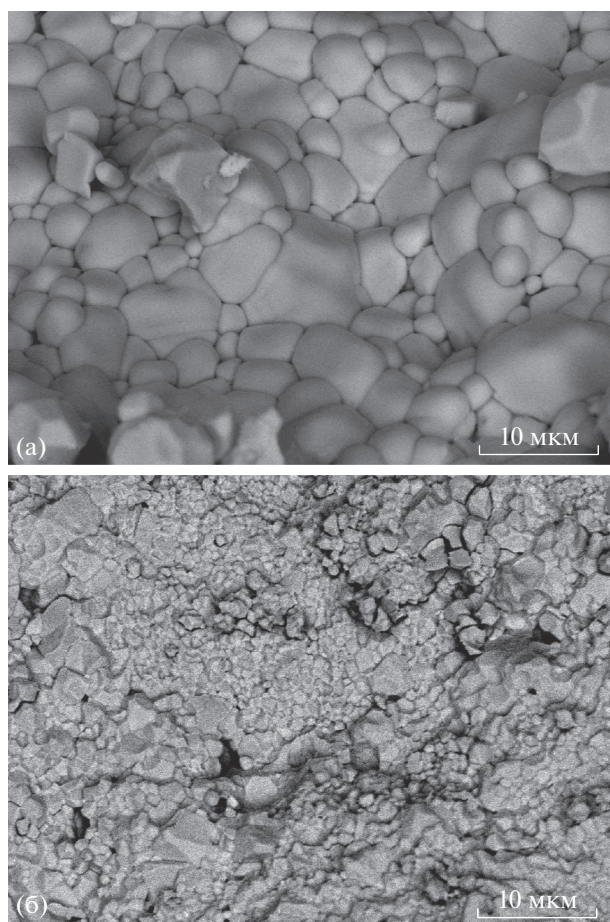


Рис. 5. Фотографии микроstructures керамик SrWO₄ (а) и NaNd(WO₄)₂ (б). Растровая электронная микроскопия изломов.

сота образца, T_m – температура плавления керамики ($T_m = 1808$ К для SrWO₄ [46], $T_m = 1508$ К для NaNd(WO₄)₂ [47]).

Проведенный анализ показывает, что начальную стадию зависимости плотности от температуры нагрева в полулогарифмических координатах $\ln(Td\epsilon/dT) - T_m/T$ можно разделить на два температурных диапазона, каждый из которых характеризуется собственной эффективной энергией активации mQ_s : стадия I с низкой энергией активации $mQ_{s(1)} \sim 1-1.5 kT_m$ и стадия II с энергией активации $mQ_{s(2)} \sim 3.5-4.0 kT_m$ для соединения SrWO₄ и $\sim 9.5-10 kT_m$ для соединения NaNd(WO₄)₂, где k – постоянная Больцмана (рис. 3). При более высоких температурах спекания угол наклона зависимости $\ln(Td\epsilon/dT) - T_m/T$ становится отрицательным (стадия III), что делает невозможным использование метода Дорна в этом интервале температур, и для оценки эффективной энергии активации спекания необходимо использовать другие подходы. Отметим, что обнаруженная в работе стадийность температурной

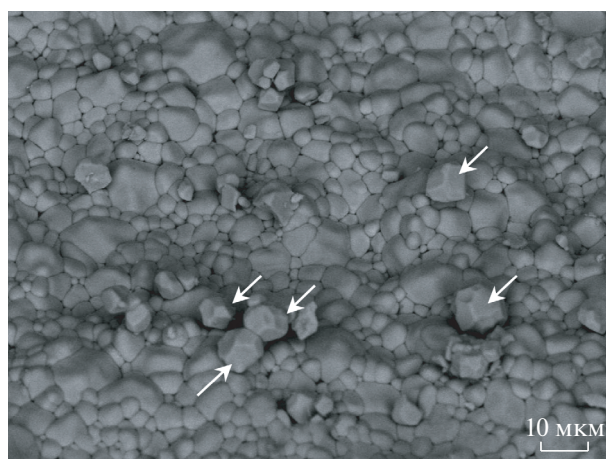


Рис. 6. Микроstructure спеченной керамики SrWO₄. Растровая электронная микроскопия излома. Крупные частицы, сохранившие ограниченную форму, отмечены стрелочками.

зависимости уплотнения (стадия I: низкая энергия активации¹ – стадия II: высокая энергия активации – стадия III: отрицательный угол наклона) хорошо соответствует результатам, приведенным в работе [44], что подтверждает корректность используемого подхода.

В соответствии с подходом, описанным в [32, 34, 48], значения энергии активации спекания Q_s для стадий II и III могут быть определены по углу наклона зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$, представленной в двойных логарифмических координатах $\ln(\ln[(\rho/\rho_{th})/(1-\rho/\rho_{th})]) - T_m/T$. Поскольку диаметр спеченных образцов определяется внутренним диаметром формы и практически не изменяется при нагревании, изменение усадки может быть приравнено к изменению плотности порошка. Для сравнительного анализа кинетики спекания зависимости $L/L_0 - T$ были преобразованы в диаграммы уплотнения $\rho/\rho_{th} - T$ (процедура пересчета температурной зависимости усадки в температурную зависимость плотности подробно описана в [32, 34, 48]). Корректность расчета зависимостей $\rho/\rho_{th} - T$ была проверена путем сравнения плотности, соответствующей максимальной величине усадки, с измеренным экспериментальным значением ρ_{max} .

Анализ, проведенный с использованием описанного выше подхода, показал, что зависимости $L(T)$ в интервале температур нагрева, соответ-

¹ В соответствии с данными [44], на стадии I отдельные изолированные частицы спекаются с агломератами, ранее образованными во время синтеза, с одновременной перегруппировкой частиц в этих агломератах. Доминирующим механизмом уплотнения на данной стадии является поверхностная диффузия, что объясняет низкую интенсивность уплотнения на этом этапе.

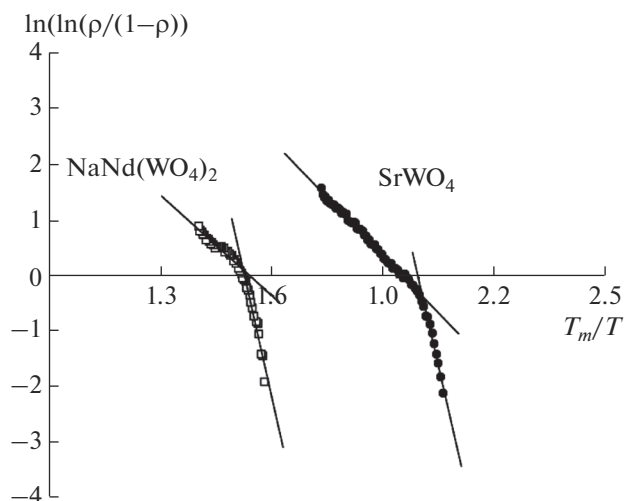


Рис. 7. Зависимость плотности керамик SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ от температуры спекания в двойных логарифмических координатах $\ln[\ln(\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}})/(1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}})] - T_m/T$ ($\rho = \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}}$).

ствующих стадиям II и III в двойных логарифмических координатах $\ln[\ln(\rho/\rho_{\text{th}})/(1 - \rho/\rho_{\text{th}})] - T_m/T$ для SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, могут быть интерполированы двумя прямыми линиями с различными углами наклона (рис. 7). Установлено, что энергия активации спекания $Q_{s(2)}$, определяемая по углу наклона зависимости $\ln[\ln(\rho/\rho_{\text{th}})/(1 - \rho/\rho_{\text{th}})] - T_m/T$, на стадии II оказывается больше, чем энергия активации спекания при повышенных температурах $Q_{s(3)}$ на последней стадии спекания (стадия III).

Проведенный анализ показывает, что для порошков SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ энергия активации спекания $Q_{s(2)}$ составляет $10\text{--}12 kT_m$ ($\sim 150\text{--}180$ кДж/моль) и $\sim 16\text{--}18 kT_m$ ($\sim 200\text{--}226$ кДж/моль) соответственно. Рассчитанные с использованием двух различных методов значения энергии активации $Q_{s(2)}$ находятся в согласии друг с другом при $m = 1/3$, что соответствует зернограничной диффузии.

Отметим, что структура шеелита SrWO_4 , образованная анионной WO_4 - и катионной SrO_8 -группами, имеет каркасное строение [49, 50]. Атомы Sr окружены восемью атомами O, формируя додекаэдр, а атомы W — четырьмя атомами O, образуя тетраэдр. Восьмивершинники SrO_8 связаны между собой ребрами, причем каждый полиэдр сопряжен с четырьмя соседними SrO_8 . Вольфрамат $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ имеет схожую структуру, отличие которой состоит только в замещении стронция атомами Na и Nd [51].

Кристаллическая структура шеелита существенно усложняет анализ данных по диффузии. Как известно, энергия связи атомов W—O суще-

ственно больше, чем энергия связи A—O (где A = Sr, Nd, Na, Ca и др.) [45]. В частности, энергия связи W—O в шеелите CaWO_4 составляет 610 кДж/моль, в то время как энергия связи Ca—O — только 130 кДж/моль [45]. Это позволяет предположить, что диффузия в шеелите осуществляется вследствие разрыва связей A—O и диффузии кислорода в кристаллической решетке шеелита [45].

Анализ литературных данных показывает, что энергия активации диффузии кислорода в оксиде стронция варьирует от 263 до 445 кДж/моль [52–54]. Энергия активации атомов вольфрама в кристаллической решетке вольфрамата CaWO_4 равна 230–280 кДж/моль [45]. В соответствии с данными [45], энергия активации зернограничной диффузии вольфрама в керамике CaWO_4 составляет 75 кДж/моль, а энергия активации зернограничной диффузии атома кальция — 100 кДж/моль [45].

Авторы [45] на основании анализа уравнения Нернста—Энштейна отмечают, что в кристаллической решетке вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита энергия активации кислорода шеелита близка к энергии активации атома металлов (вне зависимости от “типа” диффундирующего атома металла), хотя значения предэкспоненциального множителя — коэффициента диффузии D_0 — существенно различаются. Данный вывод соответствует анализу особенностей зернограничной диффузии в керамиках [55–57].

Таким образом, можно сделать вывод: интенсивность процесса спекания мелкозернистых керамик со структурой шеелита при повышенных температурах лимитируется интенсивностью процесса зернограничной диффузии кислорода. Данный вывод косвенно подтверждается тем, что спекание керамик происходит при относительно низких температурах ($\sim 0.48\text{--}0.50 T_m$ для SrWO_4 , $\sim 0.62\text{--}0.65 T_m$ для $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$), при которых интенсивность процессов объемной диффузии еще мала [57–61].

Отметим, что более интенсивный рост зерен в керамике SrWO_4 (рис. 5а) можно объяснить более низкой энергией активации зернограничной диффузии в данной керамике, а также более “плотной” укладкой порошков в агломератах, что приводит к уменьшению начального размера пор между отдельными частицами шеелита. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению характерного времени диффузионного рассасывания пор и, как следствие, к более раннему началу роста зерен при спекании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом SPS получены мелкозернистые керамики SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ со структурой шеелита, обладающие высокой относительной плотностью (99 и 95.8%). Оптимальная скорость спека-

ния керамик, соответствующая максимальной скорости усадки, мала и при скорости нагрева 30 град/мин составляет ~0.48–0.65 T_m .

Интенсивность уплотнения порошков вольфраматов в области низких температур связана с проскальзыванием отдельных частиц друг относительно друга в агломератах, а степень уплотнения на этой стадии существенно зависит от плотности “укладки” порошков в агломератах синтезированных порошков.

Энергия активации спекания мелкозернистых вольфраматов в области повышенных температур нагрева соответствует энергии активации зернограничной диффузии кислорода в кристаллической решетке шеелита. Формирование более мелкозернистой структуры в керамике NaNd(WO₄)₂ обусловлено более высокой энергией активации зернограничной диффузии в керамике NaNd(WO₄)₂, чем в SrWO₄.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10464).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCarthy G.J., Davidson M.T. // Bull. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 54. P. 782.
2. Lutze W., Ewing R.C. Radioactive Waste Forms for the Future. North-Holland, 1988. 791 p.
3. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. Crystalline materials for actinide immobilization. Materials for Engineering. V. 1. L.: Imperial College Press, 2010. 197 p.
4. Jantzen C.M., Lee W.E., Ojovan M.I. Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up. Processes, Technologies and International Experience. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi. Woodhead Published Limited, 2013. Ch. 6. P. 171.
5. Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 266. <http://dx.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>.
6. Arinicheva Y., Clavier N., Neumeier S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 1. P. 227. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.008
7. Neumeier S., Arinicheva Yu., Ji Y. et al. // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961. doi 10.1515/ract-2017-2819
8. Ananthanarayanan A., Ambashta R.D., Sudarsan V. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 487. P. 5. <http://dx.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.054>.
9. Orlova A.I. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 315.
10. Gregg D.J., Karatchevitseva I., Thorogood G.J. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 446. P. 224. <http://dx.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.048>.
11. Kumar S.P., Gopal B. // J. Alloys Compd. 2016. V. 657. P. 422. doi 10.1016/j.jallcom.2015.10.088
12. Canu G., Buscagila V., Ferrara C. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 697. P. 392. doi 10.1016/j.jallcom.2016.12.111
13. Shukaev I.L., Mukhanova E.A., Lupeiko T.G. // Solid State Ionics. 2016. V. 298. P. 51. doi 10.1016/j.ssi.2016.10.018
14. Paitkowska M., Tomaszewicz E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. № 1. P. 111. doi 10.1007/s10973-016-5499
15. Cheng J., He J. // Mater. Lett. 2017. V. 209. P. 525. doi 10.1016/j.matlet.2017.08.094
16. Mogilevsky P., Parthasarathy T.A., Petry M.D. // Acta Mater. 2004. V. 52. № 19. P. 5529. doi 10.1016/j.actamat.2004.08.022
17. Errandonea D., Manjón F.J. // Prog. Mater. Sci. 2008. V. 53. P. 711. <http://dx.org/10.1016/j.pmatsci.2008.02.001>.
18. Morozov V.A., Mironov A.V., Lazoryak B.I. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 4. P. 1183. doi 10.1016/j.jssc.2005.12.041
19. Passos R.H.D., Arab M., de Souza C.P., Leroux Ch. // Acta Crystallogr. 2017. V. B73. P. 466. doi 10.1107/S2052520617002827
20. Tabuteau A., Pages M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1988. V. 42. № 3. P. 401. [http://dx.org/10.1016/0022-1902\(80\)80015-7](http://dx.org/10.1016/0022-1902(80)80015-7).
21. Tabuteau A., Pages M. // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. P. 153.
22. Packter A. // Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. № 3. P. 377. doi 10.1002/crat.2170170323
23. Potanina E., Orlova A., Kalenova M. // Book of Abstracts “XVII Radiochemical Conference”. Czech Republic, Mariánské Lázně. 2014. P. 418.
24. Zhang B., Zhao Q., Zhao Ch., Chang A. // J. Alloys Compd. 2017. V. 698. P. 1.
25. Dingyaominn B. // Ceram. Int. 2013. V. 139. P. 1555.
26. Xi H., Zhou D., Xie H., Li W. // Mater. Lett. 2015. V. 142. P. 221.
27. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3). Handbook of Advanced Ceramics. Amsterdam: Academ. Press, 2013. P. 1149. <http://dx.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>.
28. Mamière C., Lee G., Olevsky E.A. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. Article number 15071. doi 10.1038/s41598-017-15365-x
29. Chuvil'deev V.N., Panov D.V., Boldin M.S. et al. // Acta Astronautica. 2015. V. 109. P. 172. <http://dx.org/10.1016/j.actaastro.2014.11.008>.
30. Munir Z.A., Quach D.V. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 1. doi 10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x
31. Dudina D., Mukherjee A.K. // J. Nanomater. 2013. V. 11. ID 625218. doi 10.1155/2013/625218
32. Potanina E., Golovkina L., Orlova A. et al. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93. doi 10.1016/j.jnucmat.2016.02.014
33. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Baranov G.V. et al. // Nanotechnol. Russia. 2013. V. 8. № 1–2. P. 108. doi 10.1134/S1995078013010047
34. Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 547. doi 10.1016/j.jallcom.2017.03.035

35. Williams H.R., Ning H., Reece M.J. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 433. № 1–3. P. 116. doi 10.1016/j.jnucmat.2012.09.030
36. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 393. № 1. P. 108. doi 10.1016/j.jnucmat.2009.05.012
37. Johnson K.D., Lopes D.A. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 503. P. 75. doi 10.1016/j.jnucmat.2018.02.041
38. Ryu H.J., Lee Y.W., Cha S.I., Hong S.H. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 352. № 1–3. P. 341. doi 10.1016/j.jnucmat.2006.02.089
39. Dudina D.V., Bokhonov B.B. // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. № 2. P. 641. doi 10.1016/j.appt.2016.12.001
40. Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Popov A.A. // Acta Astronautica. 2017. V. 135. P. 192. doi 10.1016/j.actaastro.2016.09.002
41. Dudina D.V., Anisimov A.G., Mali V.I. et al. // Mater. Lett. 2015. V. 144. P. 168. doi 10.1016/j.matlet.2015.01.042
42. Young W.S., Culter I.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 12. P. 659. doi 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x
43. Bacmann J.J., Cizeron G. // J. Am. Ceram. Soc. 1968. V. 51. № 4. P. 209. doi 10.1111/j.1151-2916.1968.tb11874.x
44. Nanda Kumar A.K., Watabe M., Kurokawa K. // Ceram. Int. 2011. V. 37. P. 2643. doi 10.1016/j.ceramint.2011.04.011
45. Neiman A.Ya. // Solid State Ionics. 1996. V. 83. № 3–4. P. 263. doi 10.1016/0167-2738(95)00247-2
46. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Elsevier. 2013. P. 861.
47. Oishi S., Tate I. // Chem. Lett. 1980. P. 1449.
48. Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Dyatlova Ya.G. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 10. P. 1047. doi 10.1134/S0020168515090034 [Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1128.]
49. Gürmen E., Daniels E., King J.S. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 1093. doi 10.1063/1.1676191
50. Li H., Hong G., Yue S. // J. Chin. Rare Earth Soc. 1990. V. 8. P. 37.
51. Thornton J.R., Fountain W.D., Flint G.W., Crow T.G. // Appl. Opt. 1969. V. 8. № 6. P. 1087. doi 10.1364/AO.8.001087
52. Chuvil'deev V.N., Smirnova E.S. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 7. P. 1487. <http://dx.org/10.1134/S1063783416070118>.
53. Mrowec S. // React. Solids. 1988. V. 5. № 4. P. 241. doi 10.1016/0168-7336(88)80025-1
54. Андриевский А.Р., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск: Metallurgy, 1989. 368 с. [Andrievskii A.R., Spivak I.I. Strength of High-Melting Compounds and Materials on Their Base: A Reference Book. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1989. 368 p. (in Russian).]
55. Nokhrin A.V. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. № 7. P. 630. <http://dx.org/10.1134/S1063785012070073>.
56. Pelleg J. Diffusion in Ceramics. Springer. 2016. P. 448. <http://dx.org/10.1007/978-3-319-18437-1>.
57. Erdelyi G., Beke D.L. Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1). Landolt-Börnstein: Group III Condensed Mater, 1999. 33B1.
58. Coble R.L. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 787. doi 10.1063/1.1736107
59. Coble R.L. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 793. doi 10.1063/1.1736108
60. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. Introduction in Ceramics, second ed. N.Y.: John Wiley and Sons, 1976. 1056 p.
61. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering. N.Y.: Marcel Dekker. Inc., 2003. P. 876.