

*Д-р техн. наук С. Ю. Саенко,
канд. физ.-мат. наук В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов,
А. Е. Сурков, К. В. Лобач, Е. А. Улыбкина,
Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Получение коррозионно-стойких цирконатных пирохлоров как материала для иммобилизации актиноидов

Введение

Иммобилизация наработанных продуктов ядерного топливного цикла, таких как долгоживущий изотоп плутония ^{239}Pu с периодом полураспада 24 100 лет, в радиационно-стойкие матрицы является одной из сложнейших экологических задач нашего времени. Материал этих матриц должен быть химически стабильным и включать максимально возможное количество радионуклидов. В 1953 году Хетчем была впервые предложена концепция иммобилизации радиоактивных отходов в группу устойчивых в земной коре минералов [1]. Особое внимание уделяется радиационно-устойчивым аналогам природных минералов, которые удерживают радионуклиды в течение многих миллионов лет. Такими качествами обладают соединения со структурой пирохлора, природные образцы которых содержат редкоземельные элементы и др.

Пирохлоры обычно формируются в стехиометрии $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где актиноиды и лантаноиды занимают позицию «А», а Ti, Hf, Sn или Zr размещаются в положении «В». В связи с широким композиционным диапазоном, соединения пирохлора предлагаются в качестве материалов для использования в различных областях науки и техники, включая твердые электролиты, аноды и катоды для топливных элементов, диэлектрики. Также пирохлоры используют в качестве термического барьерного покрытия и как материалы для изоляции актиноидов и других ядерных отходов.

В Ливерморской национальной лаборатории (США) вместе с Австралийской организацией по ядерной науке и технике была разработана технология иммобилизации оружейного плутония в матрицу на основе титанатного пирохлора. С учетом

того, что синтезированный титанатный пирохлор $Gd_2Ti_2O_7$, содержащий ~ 3 мас. % ^{244}Sm , полностью аморфизуется при дозе $3,4 \cdot 10^{18}$ α -расп/г, а цирконатный пирохлор $Gd_2Zr_2O_7$ — при дозе $3,0 \cdot 10^{20}$ α -расп/г [2], для повышения радиационной стойкости таких матриц вместо титана используют цирконий или гафний. Однако при этом для синтеза пирохлора требуется увеличение температуры или времени термообработки [3; 4]. Как известно, высокие температуры и длительная термообработка материала матриц могут привести к появлению вторичных активных отходов за счет уноса легколетучих элементов. Применение методов горячего прессования позволяет не только достигать снижения температуры синтеза и уменьшения времени термообработки, но и получать высокоплотные образцы целевого материала.

Целью данной работы являлось получение химически стойких монофазных керамических материалов со структурой пирохлора ($Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$, $BaCeHf_2O_7$, $Ca_{0,8}Sr_{0,2}CeZr_2O_7$) твердофазным синтезом и методом совместного осаждения с последующим горячим прессованием в вакууме.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения соединений со структурой пирохлора ($Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$, $BaCeHf_2O_7$) твердофазным синтезом использовали оксиды циркония («ч», ТУ 6-09-2486-77), гадолиния («ч», ОСТ 48-200-8), лантана («чда», РФ), самария ($\sim 99,9\%$, ISO 9001:2008~UA226935), гафния («хч»), четырехвалентного церия («ч», ГОСТ 9428—73) и нитрат бария («чда», ГОСТ 3777—76). В случае синтеза цирконатных пирохлоров ($Gd_2Zr_2O_7$, $Ca_{0,8}Sr_{0,2}CeZr_2O_7$) методом совместного осаждения использовали оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ТУ У 24.1-25012091-004:2008, ГНПП «Цирконий»), оксид гадолиния Gd_2O_3 и оксид церия CeO_2 , растворенные в азотной кислоте («хч»), растворы нитратов стронция $Sr(NO_3)_2$ («ч», ГОСТ 5429—74) и кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ («ч»). Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония NH_4OH (ГОСТ 3760—79).

Для осуществления твердофазного синтеза смешивание исходных оксидов проводили в планетарной монмельнице «Pulverisette 6» (Germany) в среде изопропилового спирта со скоростью вращения 150 об/мин в течение 10 мин и 300 об/мин в течение 8 ч. Смесь исходных реагентов сушили при 90 °С в течение 24 ч.

Термообработку шихты после измельчения проводили на воздухе в высокотемпературной электропечи Nabertherm P310 (Германия) при температуре 1450 °С с изотермической выдержкой 1 ч для $Gd_2Zr_2O_7$ и при температуре 1500 °С (1 ч) для $La_2Zr_2O_7$ и $Sm_2Zr_2O_7$, $BaCeHf_2O_7$. Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ и $Ca_{0,8}Sr_{0,2}CeZr_2O_7$ после совместного осаждения проводили при 1150 °С в течение 1 ч.

Образцы формовали в виде таблеток диаметром 14 и высотой 3—4 мм методом холодного двустороннего осевого прессования на гидравлическом прессе под давлением 240 Н/мм².

Горячее прессование (ГП) проводили в вакууме в прессформах из графита на установке В4-Г конструкции и производства ННЦ «ХФТИ». Для предотвращения нежелательного взаимодействия графита и материала образца использовали защитное покрытие. Для получения горячим прессованием высокоплотных образцов использовали температуру 1450 и 1500 °С при давлении от 40 до 50 Н/мм².

Фазовый состав материалов до и после термообработок исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-1,5, CuK_α с никелевым фильтром для ослабления K_β -составляющей характеристического излучения). Для идентификации фаз использовалась база дифракционных данных ASTM.

Для определения процессов, происходящих во время нагревания этих порошков, проводили дифференциальный термический анализ (ДТА) на термоанализаторе SDT Q600 V20.9 Build 20 в интервале температур 20—1200 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Исследование структуры керамических материалов и рентгеноспектрометрические измерения состава проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-7001 F (СЭМ), оснащенном рентгеновским ЕРС микроанализатором Oxford INCA PentaFET-x3 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Обработка рентгеновских спектров осуществлялась при помощи программы Oxford Instruments INCA 4.11.

Использование разных материалов в качестве матричных или иммобилизационных требует оценки их коррозионных свойств в разных условиях и средах. Для сравнения и оценки этих свойств разработаны и нашли широкое применение разные методы испытаний. Наибольшее признание у специалистов получил тест США MCC-1 (Materials Characterization Center Static Leach Test, USA), который является статическим тестом для монолитных образцов с известной геометрической поверхностью. Коррозионную

стойкость полученных образцов оценивали по скорости выщелачивания Ca, Sr, Ce и Zr из горячепрессованных образцов на основе пироклора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ и Zr, Gd и из горячепрессованных образцов пироклора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного методом совместного осаждения и твердофазным синтезом в зависимости от времени выдержки в водной среде при температуре 90°C , согласно требованиям теста МСС-1. Анализ концентрации элементов в выщелате определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) с помощью спектрометра Trace Scan Advantage производства Thermo Jarrell Ash, США.

Результаты и их обсуждение

С целью получения монофазных пироклоров $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{BaCeHf}_2\text{O}_7$ синтезом в твердой фазе было проведено смешивание и измельчение исходных оксидов в планетарной мельнице как описано выше.

Влияние времени помолы на морфологию частиц показано на примере порошка $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (рис. 1).

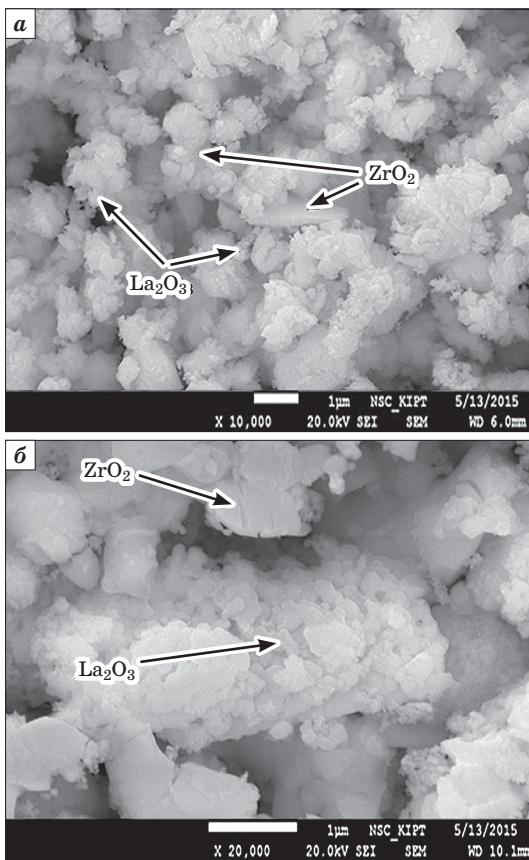


Рис. 1. Микроструктура порошка $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (СЭМ): а — после сухого смешивания оксидов в планетарной мельнице со скоростью 150 об/мин 10 мин (исходный); б — после измельчения исходной смеси со скоростью 300 об/мин 8 ч

Как было ранее показано, интенсивное измельчение или механохимическая обработка, используя механическую энергию, приводит к химическим или физико-химическим трансформациям исходного порошка [5]. На СЭМ-фотографиях (рис. 1) показано, что более крупные частицы порошка диоксида циркония, имеющие неправильную форму, и более мелкие агломераты оксида лантана в процессе мокрого помола приобретают более круглые формы. Округлые агломераты состоят из частиц оксида циркония в окружении частиц новой фазы $\text{La}(\text{OH})_3$, которая образовалась из оксида лантана (см. рис. 2). Наблюдается более значительное уменьшение размеров частиц порошка La_2O_3 по сравнению с порошком ZrO_2 (рис. 1, а). Это объясняется как различием в твердости исходных порошков La_2O_3 и ZrO_2 , так и их способностью к образованию соответствующих гидроксидов. С увеличением времени помола до 8 ч происходит разрушение и, в конечном счете, уменьшение размера частиц и оксида циркония (рис. 1, б), что в дальнейшем способствует более полному синтезу пирохлора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

На рис. 2 и 3 представлены дифрактограмма и ДТА/ТГА-кривые исходного порошка $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ после измельчения в планетарной мельнице со скоростью 300 об/мин в течение 8 ч.

На дифрактограмме (рис. 2) наблюдается фаза $\text{La}(\text{OH})_3$, которая образовалась из La_2O_3 после механохимической обработки в среде изопропилового спирта, а дифракционные линии La_2O_3 в процессе мокрого помола исчезли, т. е. присутствуют линии ZrO_2 и $\text{La}(\text{OH})_3$.

На ДТА-кривой порошка $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ после измельчения исходной смеси в среде изопропилового спирта со скоростью вращения 300 об/мин в течение 8 ч наблюдаются два эндотермических пика (рис. 3). Первый находится при температуре

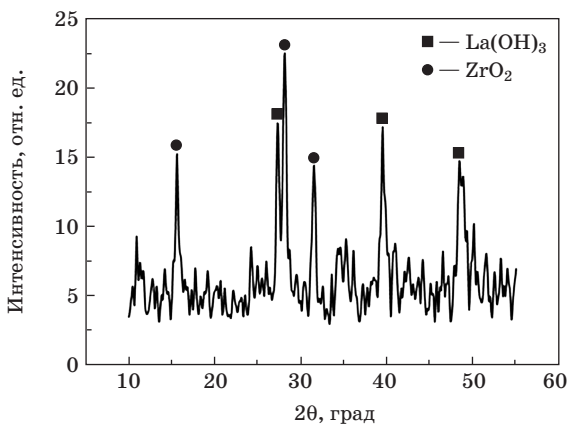


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ после измельчения исходной смеси со скоростью 300 об/мин 8 ч

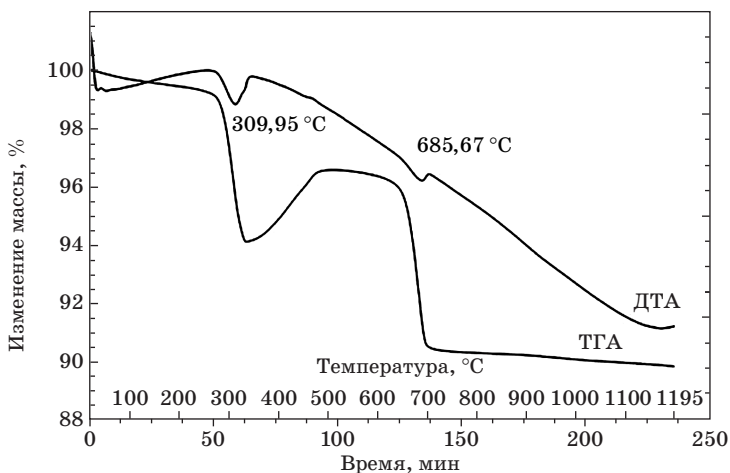


Рис. 3. ДТА/ТГА-кривые порошка $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ после измельчения исходной смеси со скоростью 300 об/мин 8 ч

$\sim 310^\circ\text{C}$ и соответствует температуре дегидратации $\text{La}(\text{OH})_3$, что практически совпадает с данными работы [6]. Второй находится на уровне около 685°C и, возможно, соответствует температуре удаления остатков разложения изопропилового спирта.

Сформованные из полученного порошка пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ образцы в виде таблеток подвергались ГП в вакууме под давлением $P = 40 \text{ Н/мм}^2$ при температуре T от 1400 до 1500°C и времени выдержки под давлением $\tau = 1 \text{ ч}$. С ростом температуры наблюдается повышение относительной плотности ($\rho_{\text{отн}}$), которая достигает максимального значения при температуре 1500°C и составляет $\sim 99\%$ от теоретической (рис. 4).

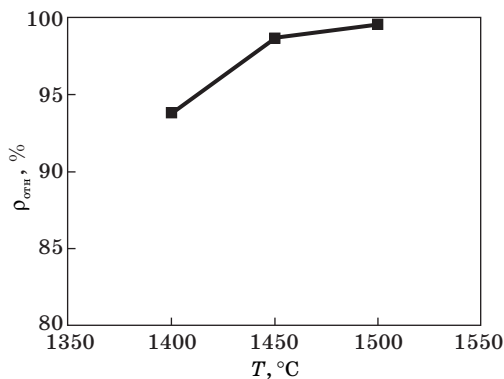


Рис. 4. Зависимость относительной плотности образцов пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ от температуры ГП, $P = 40 \text{ Н/мм}^2$, $T = 1500^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$

Образцы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ подвергались ГП в вакууме под давлением от 30 до 50 Н/мм^2 при температуре 1450°C и времени выдержки под давлением 1 ч . С увеличением давления наблюдается повышение относительной

плотности, которая достигает максимального значения при давлении 50 Н/мм^2 и составляет $95,27\%$ от теоретической (рис. 5).

Результаты РФА анализа образцов пироксидов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученных твердофазным синтезом, представлены на рис. 6. Все они характеризуются единственной фазой пироксидов. Увеличение атомного

номера от La до Gd приводит к смещению пиков дифрактограмм пироксидов к большим 2θ углам. Подобное смещение рентгеновских пиков пироксидов $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в сторону больших углов наблюдали авторы работы [7].

С целью получения пироксидов состава $\text{BaCeHf}_2\text{O}_7$ для исследования процессов иммобилизации плутония в пироксидовую матрицу также использовали твердофазный синтез. Имитатором изотопа четырехвалентного плутония Pu^{4+} был выбран четырехвалентный церий Ce^{4+} . Гафний был выбран в качестве элемента, имеющего высокое эффективное поперечное сечение захвата нейтронов. Таким образом, введение в матрицу вещества, поглощающего нейтроны, дает возможность снизить риск возникновения критического состояния.

На полученной дифрактограмме образца пироксидов $\text{BaCeHf}_2\text{O}_7$ (рис. 7), кроме линий фазы пироксидов, также наблюдаются линии исходных компонентов (BaO , CeO_2) и перовскита BaHfO_3 .

Синтез пироксидов $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ осуществляли путем термообработки соответствующей шихты совместно осажденных гидроксидов. Использовали методику, аналогичную той, что была использована для получения пироксидов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [8]. Имитатором изотопа четырехвалентного плутония Pu^{4+} был выбран четырехвалентный церий Ce^{4+} , а изотопа двухвалентного стронция $^{90}\text{Sr}^{+2} - ^{88}\text{Sr}^{+2}$.

Необходимое количество исходных компонентов брали в соответствии со следующей реакцией:

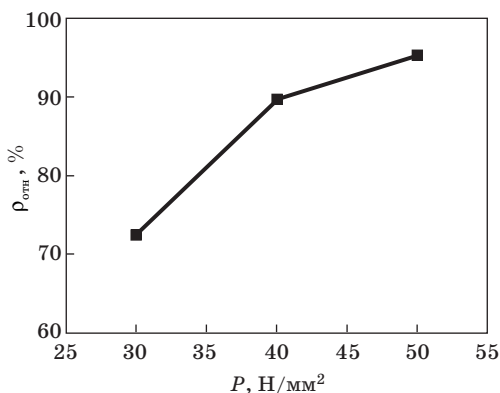
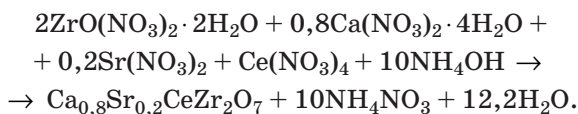
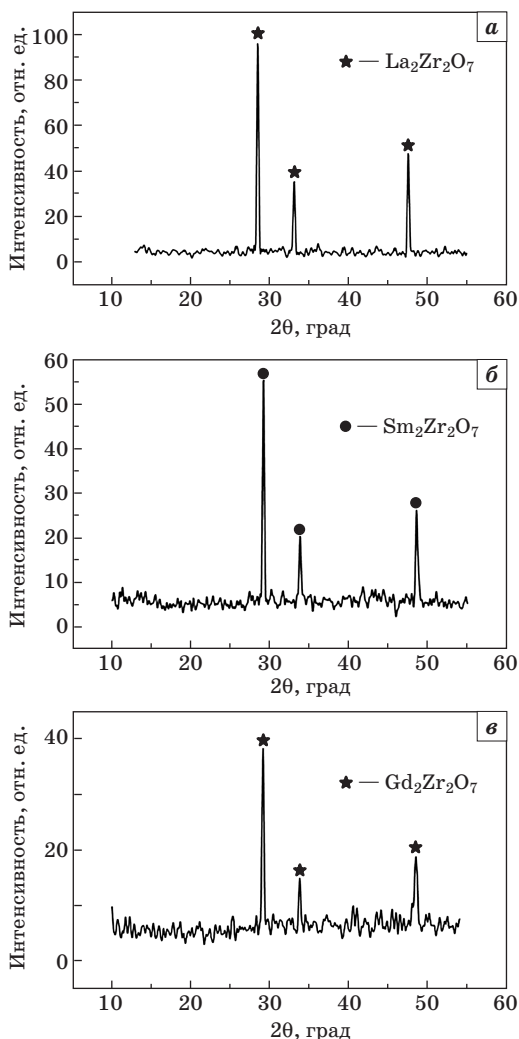


Рис. 5. Зависимость относительной плотности образцов пироксидов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ от давления ГП при $T = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$



Синтез проводили в течение 1 ч при температуре 1150 °С. Проведенный ДТА / ТГА анализ показал, что ДТА / ТГА-кривые порошка $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ подобны ДТА / ТГА-кривым порошка $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, приведенным в работе [8]. Однако в отличие от синтези-



рованного совместно-соединенного цирконата гадолиния, который характеризуется единственной фазой пирохлора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, данные РФА свидетельствуют о том, что после термообработки шихты $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ при 1150 °С в течение 1 ч наблюдаются три фазы: пирохлор $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$, стронцийсодержащий перовскит $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ и кубический твердый раствор оксида церия в диоксиде циркония $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (рис. 8). Несмотря на то что соотношение R_A/R_B для пирохлора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ находится в пределах 1,25—1,78 и соответствует интервалу зна-

Рис. 6. Дифрактограммы образцов пирохлора: а, б — $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, твердофазный синтез: температура 1500 °С, $\tau = 1$ ч; в — $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после ГП в вакууме при $T = 1450$ °С, $P = 50$ Н/мм², $\tau = 1$ ч

чений устойчивости пирохлоровой структуры, пирохлор не является единственной фазой. Замещение катиона кальция на больший по размерам катион стронция делает структуру пирохлора неустойчивой, и рядом с ним появляются другие фазы: перовскит и кубический твердый раствор.

С помощью горячего прессования в вакууме при температуре 1450 °С и давлении 50 Н/мм² в течение 1 ч были получены плотные образцы пирохлора с кажущейся плотностью 5,607 г/см³. После ГП происходит увеличение количества фазы перовскита с уменьшением количества фазы пирохлора (рис. 9). Микроструктурные исследования скола горячепрессованных образцов на основе пирохлора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ показали присутствие более крупных по размерам зерен (5—9 мкм) и неравномерное скопление малых (< 1 мкм) зерен (рис. 10). По данным химического анализа, крупные зерна соответствуют составу пирохлора, тогда как мелкие ближе к составу перовскита, содержащего стронций

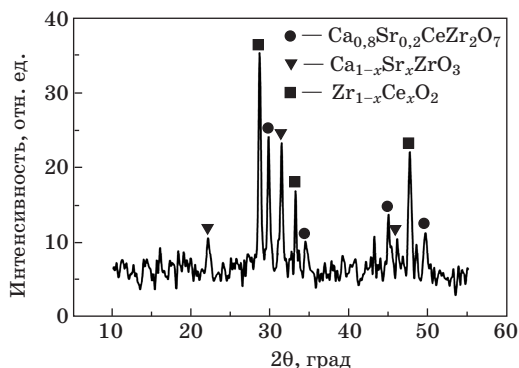


Рис. 8. Дифрактограмма порошка пирохлора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ ($T = 1150^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч)

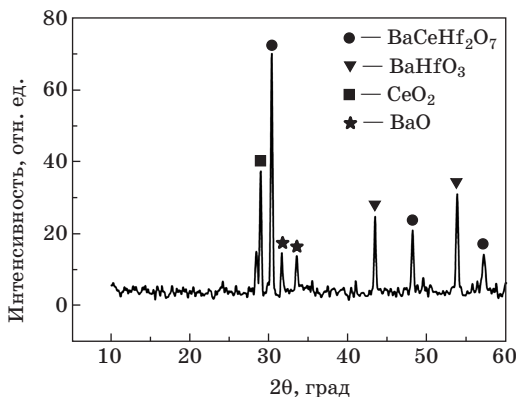


Рис. 7. Дифрактограмма образца пирохлора $\text{BaCeHf}_2\text{O}_7$ после ГП в вакууме при $T = 1500^\circ\text{C}$, $P = 50$ Н/мм², $\tau = 1$ ч

и твердый раствор оксида церия в диоксиде циркония. Наблюдаемое различие в составе рассчитанных и полученных соединений со структурой пирохлора, наличие других фаз в полученных образцах, по-видимому, вызвано недостаточной чистотой исходных веществ и нарушением кристаллохимических пределов стабильности структуры

пирохлора. Кроме того, выше 1300 °С заметная часть церия Ce^{4+} переходит в Ce^{3+} , что стабилизирует фазу перовскита.

Результаты определения коррозионной стойкости полученных образцов согласно требованиям теста МСС-1 представлены на рис. 11.

Расчитанные значения скорости выщелачивания кальция и стронция выше, чем церия и циркония, для образца пирохлора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ (рис. 11, а), и составляют $7 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки) для Ca и Sr, и $1 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сутки) для Ce и Zr, соответственно. Значения скоростей выщелачивания для Zr и Gd в течение первых семи суток из образца пирохлора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного синтезом в твердой фазе, ниже, чем из образца пирохлора, полученного методом совместного осаждения (рис. 11, б). С увеличением времени выщелачивания скорости выщелачивания Zr и Gd для пирохлора

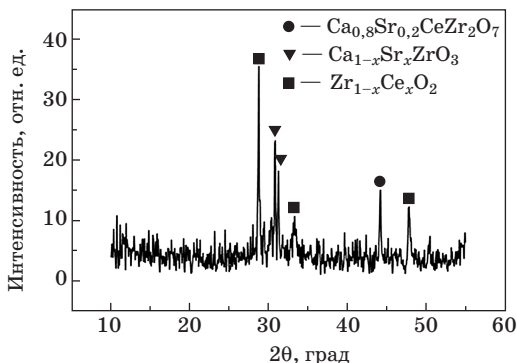


Рис. 9. Дифрактограмма образца пирохлора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ после ГП в вакууме ($T = 1450$ °С, $P = 50$ Н/мм², 1 ч)

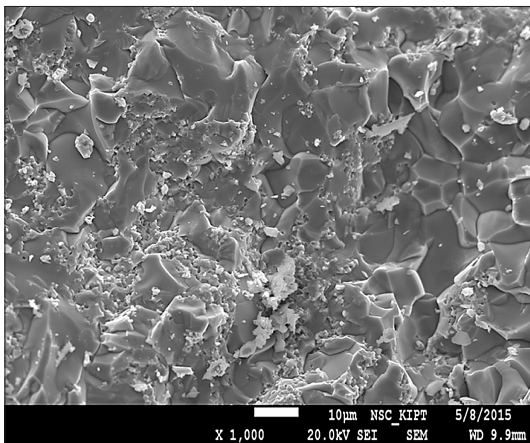


Рис. 10. Микрофотография (СЭМ) скола пирохлора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$ после ГП в вакууме ($T = 1450$ °С, $P = 50$ Н/мм², 1 ч)

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного как синтезом в твердой фазе, так и методом совместного осаждения, уменьшаются и составляют $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сутки). Полученная коррозионная стойкость матричных материалов на основе пирохлора превышает значения коррозионной стойкости остеклованных матриц на основе боросиликатного и алюмофосфатного стекла.

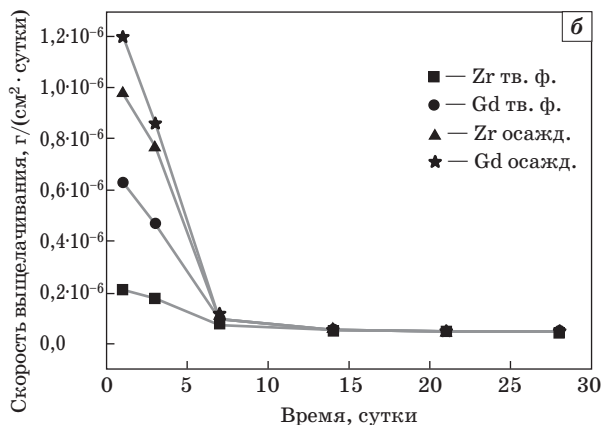
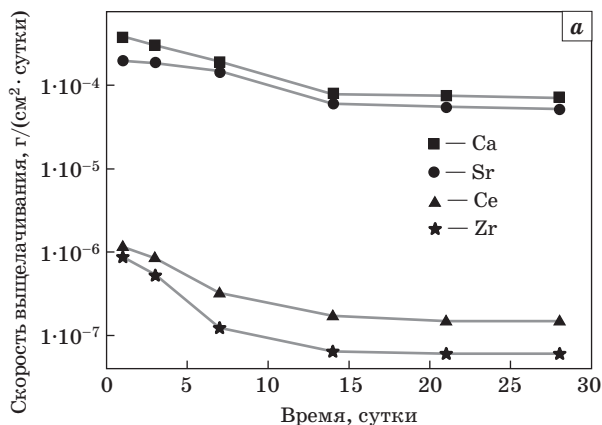
Рис. 11. Скорости выщелачивания:
 а — Ca, Sr, Ce и Zr из образца пироксидора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$,
 б — Gd и Zr из образцов пироксидора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,
 после ГП в вакууме ($T = 1450^\circ\text{C}$,
 $P = 50 \text{ Н/мм}^2$, 1 ч)

Выводы

Твердофазным синтезом при температуре $1450\text{—}1500^\circ\text{C}$ и времени выдержки 1 ч синтезированы пироксидоры ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{BaCeHf}_2\text{O}_7$). Результаты РФА анализа показывают, что образцы цирконатных пироксидоров представлены

единственной фазой пироксидора. На дифрактограмме образца пироксидора $\text{BaCeHf}_2\text{O}_7$, кроме линий пироксидора, наблюдаются линии исходных компонентов (BaO , CeO_2) и перовскита BaHfO_3 .

Методом совместного осаждения компонентов с последующей термообработкой при температуре 1150°C в течение 1 ч получены образцы синтезированного пироксидора $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$, фазовый состав которых представлен пироксидором $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$, стронцийсодержащим перовскитом $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ и кубическим твердым раствором оксида церия в диоксиде циркония $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$. После ГП при температуре 1450°C и давлении 50 Н/мм^2 в течение 1 ч происходит увеличение количества фазы перовскита с уменьшением количества пироксидоровой составляющей.



Максимальная относительная плотность керамических образцов пироксидов, полученных синтезом в твердой фазе, после ГП составляет 95,27 % для пироксидов $Gd_2Zr_2O_7$ и 99 % для пироксидов $La_2Zr_2O_7$.

Значения скоростей выщелачивания Ca и Sr из образца пироксидов $Ca_{0,8}Sr_{0,2}CeZr_2O_7$ равны $7 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки), а церия и циркония — $1 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сутки), соответственно. Максимальные скорости выщелачивания Zr и Gd наблюдаются в течение первых семи суток. С дальнейшим увеличением времени выщелачивания скорости выщелачивания Zr и Gd для пироксидов $Gd_2Zr_2O_7$, полученного синтезом в твердой фазе и методом совместного осаждения компонентов, уменьшаются и составляют $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сутки). Полученная коррозионная стойкость матричных материалов на основе пироксидов превышает значения коррозионной стойкости остеклованных матриц на основе боросиликатного и алюмофосфатного стекла.

Библиографический список

1. Hench L. L. High level wastes immobilization forms / L. L. Hench, D. E. Clark, J. Campbell // Nucl. Chem. Waste Manag. — 1984. — Vol. 5, iss. 2. — P. 149—173.
2. Соботович Е. В. Мінералоподібні матриці зі структурою пірохлору для іммобілізації актиноідів і лантаноїдів, виділених з високо- і середньоактивних відходів / Е. В. Соботович, Б. Г. Шабалін, Ю. О. Тітов [та ін.] // Зб. наук. пр. ІГНС НАН та МНС України. — 2007. — № 15. — С. 86—93.
3. Стефановский С. В. Влияние механической активации на параметры синтеза и характеристики керамики цирконатного пироксидов / С. В. Стефановский, С. В. Юдинцев, Б. С. Никонов // ФизХОМ. — 2004. — № 2. — С. 68—77.
4. Юдинцев С. В. Изучение фазообразования в системах Ca—Ce—Ti—Zr(Hf)—O для оптимизации синтеза актинидных матриц на основе пироксидов / С. В. Юдинцев, С. В. Стефановский, С. Че // ФизХОМ. — 2008. — № 3. — С. 70—80.
5. Synthesis of Single Phase $La_2Zr_2O_7$ by Wet Mechanochemical Treatment / [M. O. D. Jarligo, Yan-Sheng Kang, Akira Kawasaki, Ryuzo Watanabe] // Mater. Trans., JIM. — 2004. — Vol. 45, № 8. — P. 2634—2637.
6. Formation and sintering of $La_2Zr_2O_7$ by the hydrazine method / [Y. Matsumura, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi] // Solid State Communications. — 1997. — Vol. 104, № 6. — P. 341—345.
7. Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings / Qiang Xu, Wei Pan, Jingdong Wang [etc] // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 1. — P. 340—342.
8. Высокоплотный керамический материал $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пироксидов для экологически безопасной изоляции ПАО / С. Ю. Саенко, В. А. Шкурпатенко, Р. В. Тарасов [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. — № 115. — С. 64—73.

Рецензент канд. техн. наук Гальченко Т. Г.