

铀在 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石中的固溶量及重离子辐照效应

王烈林 李江博 谢华 邓司浩 张可心 易发成

Solubility and ion-irradiation effects of uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore

Wang Lie-Lin Li Jiang-Bo Xie Hua Deng Si-Hao Zhang Ke-Xin Yi Fa-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 192801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181204

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181204>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[钨中氢同位素热脱附实验的速率理论模拟研究](#)

Simulation of the experiments on thermal desorption spectroscopy of hydrogen isotope in tungsten with the framework of rate theory

物理学报.2015, 64(7): 072801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.072801>

[Gd_{2-x}Nd_xZr₂O₇ \(Nd=An\(III\), 0 ≤ x ≤ 2.0\) 模拟固化体固溶量与其物相、密度、硬度之间的关系](#)

Relation of containment capacity with phase composition, density and Vickers hardness of simulated waste forms $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Nd=An(III), $0 \leq x \leq 2.0$)

物理学报.2012, 61(21): 212801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.212801>

[贫化铀/聚乙烯球壳交替系统中铀-238 中子俘获率的测量与分析](#)

Measurement and analysis of neutron capture rate of U-238 in an alternate depleted uranium/polyethylene system

物理学报.2012, 61(10): 102801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.102801>

铈在 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石中的固溶量及重离子辐照效应*

王烈林[†] 李江博 谢华 邓司浩 张可心 易发成

(西南科技大学, 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010)

(2018年6月20日收到; 2018年7月25日收到修改稿)

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石因其稳定的物理化学性质和辐照稳定性可以作为高放废物中锕系核素的固化基材. 通过溶胶凝胶—喷雾热解—高温烧结方法制备了含铈的 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石固化体; 开展了 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化体的重离子辐照实验, 辐照剂量为1 dpa和3 dpa; 利用X射线衍射和Raman光谱对固化体结构进行了分析. 研究发现铈在 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石体系的固溶量仅为10 at%, 高价态铈掺杂导致固化体结构向无序化转变. 重离子辐照实验表明, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石基材具有较高的抗辐照稳定性; 而 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在较低辐照剂量下, 固化体烧绿石体系结构破坏, 重离子辐照诱导固化体结构转变为更加无序化的萤石结构. 低固溶量和抗辐照能力减弱主要是由于锕系核素烧绿石固化体的结构无序化所致.

关键词: 铈, 烧绿石, 固溶量, 重离子辐照

PACS: 28.52.Fa

DOI: 10.7498/aps.67.20181204

1 引言

高水平放射性废物(HLW)由于含有长寿命、毒性大、放射性强的锕系核素, 其安全处理处置已经成为制约核能可持续发展的主要障碍之一. 人造岩石固化体由于其稳定的物理化学特性和优异的抗辐照性能, 被认为是理想的第二代高放废物固化候选基材之一^[1,2]. 人造岩石固化体中的烧绿石及结构相近萤石矿物因其与锕系核素的寄生矿相结构接近, 可以作为高放废物中锕系核素的固化基材. 烧绿石($A_2B_2O_7$, $Fd\bar{3}m$)是一种缺陷的萤石结构(AX_2), A , B 位阳离子分别占据 $16c(0, 0, 0)$ 和 $16d(0.5, 0.5, 0.5)$ 位, 配位数分别为8和6; O 离子占据 $8b(0.125, 0.125, 0.125)$ 和 $48f(x, 0.125, 0.125)$ 位, $8a(0.375, 0.375, 0.375)$ 为空地, O_{48f} 位置可根据阳离子配位进行调节, 其结构如图1所示^[3]. 烧绿石结构可以包容大量不同的 AB 位阳离子组合,

其价态可以从+2价到+5价, 满足包容多价锕系核素的需求^[4]; 烧绿石特殊结构和包容性在高放废物锕系核素处理研究中引起了极大的兴趣.

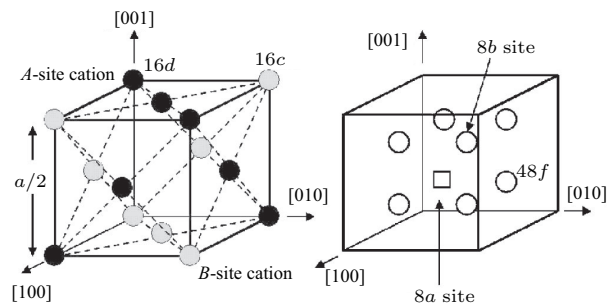


图1 $A_2B_2O_7$ 烧绿石结构图^[3]

Fig. 1. Crystal structure of $A_2B_2O_7$ pyrochlore^[3].

美国Weber研究组^[5]及美英日联合研究组^[6]相继发现, 锆基烧绿石具有非常好的抗辐照能力. Wang等^[7]对 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 辐照稳定性研究发现, 其抗辐照能力达到15 dpa (相当于包容10 wt% ^{239}Pu

* 国家自然科学基金(批准号: 21101129, 41502028)、四川省教育厅重大培育项目(批准号: 17CZ0037)和西南科技大学龙山人才计划项目(批准号: 18LZX649, 18LZX03)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wanglielin@swust.edu.cn

3000 万年的辐照剂量), 主要依赖于强的 Zr—O 键结构. Chakoumakos 和 Ewing^[8] 较早开展了烧绿石固化铀系核素 Pu 的研究, 分析认为部分铀系核素 (+3, +4, +5 价) 能被固溶到烧绿石的 A, B 位, 更高价态的铀系核素能被固化到烧绿石的缺陷位置上. Belin 等^[9] 在实验室条件下实现了铀系核素 ²⁴¹Am 的 ²⁴¹Am₂Zr₂O₇ 烧绿石固化; Kulkarni 等^[10,11] 利用锆基烧绿石实现了 Pu 的固化. 在锆基烧绿石固化基材中, La₂Zr₂O₇ 的抗辐照能力较差, 而 Nd₂Zr₂O₇ 和 Gd₂Zr₂O₇ 等均具有较好的抗辐照性能^[12], 而 Gd₂Zr₂O₇ 的合成较为困难.

铀 (U) 作为核燃料是高放废物中的主要成分之一, 同时也是铀系核素 Pu 的衰变子体; 与其他铀系核素具有相似的化学物理性质 (多价态、相近的原子结构和离子半径), 其固化能一定程度地真实反映铀系核素在固化体中的相关性能. 固化体抗辐照性能研究主要集中在固化体基材的研究, 而真实铀系核素固化体的抗辐照性能研究较少, 研究 U 在烧绿石基材中的固化行为和抗辐照性能具有重要的意义. 本研究中拟采取用 Nd₂Zr₂O₇ 基材固化铀系核素铀, 开展固化体重离子辐照实验研究其抗辐照性能.

2 实验

2.1 烧绿石固化体制备

实验采用溶胶凝胶—喷雾热解—高温烧结方法制备了 Nd₂Zr₂O₇ 基材和含铀的烧绿石固化体; 以分析纯 Nd(NO₃)₃·6H₂O, Zr(NO₃)₄·3H₂O, UO₂(NO₃)₂·6H₂O 为原材料, 按照化学配比准确称量混合均匀. 以去离子水作为溶剂, 柠檬酸和聚乙二醇作为络合剂, 试剂搅拌至澄清溶胶. 将制备的溶胶在高压气体 (0.3—0.5 MPa) 作用下雾化到加热的刚玉坩埚 (温度 400 °C) 中, 制备得到灰白色或浅黄色 (含铀) 的前驱体粉末, 制备的前驱体置于 900 °C 的马弗炉中加热 2 h 以去除前驱体中的挥发性物质. 将获得的前驱体粉末压制成 φ10 的块体, 置于高温炉中进行热处理, 温度 1200 °C 保温时间为 6 h, 获得烧绿石基材和固化体样品.

2.2 重离子辐照实验

重离子辐照实验是在中国科学院近代物理研究所 (兰州) 320 kV 高电荷态离子综合研究平台上

进行, 离子束采用 Kr¹⁵⁺ 离子, 能量为 2 MeV, 束流大小为 3 μA, 束斑为 1.7 cm × 1.7 cm, 辐照注量为 6 × 10¹⁵ ions/cm² 和 2 × 10¹⁶ ions/cm², 分别对应于烧绿石固化体的剂量为 1 dpa 和 3 dpa, 重离子在固化体中的平均射程在 1.3 μm 左右.

2.3 样品表征

样品常规 X 射线衍射 (XRD) 测试采用 X'pert-PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, λ (K_α) = 0.15406 nm, 40 kV/30 mA), 扫描范围为 10°—90°, 步进为 0.02°. Raman 光谱分析采用英国 Renishaw 公司的 InVia 型拉曼光谱仪, 选用 514.5 nm Ar⁺ 激光作为光谱激发器.

3 结果与讨论

3.1 U 在 Nd₂Zr₂O₇ 的固溶量

为了研究 U 在 Nd₂Zr₂O₇ 体系中 A(Nd) 位的固溶量, 制备了不同 U 含量的 Nd_{2-x}U_xZr₂O₇ 烧绿石固化体, U 的含量从 0.05 增加到 0.3. 图 2 为不同 U 含量 Nd_{2-x}U_xZr₂O₇ 固化体的 XRD 图. 根据固化体 XRD 结构分析, 对于烧绿石 Nd₂Zr₂O₇ 含 U 固化体烧绿石结构的精细结构衍射峰 (111), (311), (331), (511), (531) 随着 U 含量的增加, 其强度逐渐减弱; 在较高的 U 掺杂情况下, 未观察到其精细结构衍射峰. 当 U 的含量大于 10 at% 时出现了部分

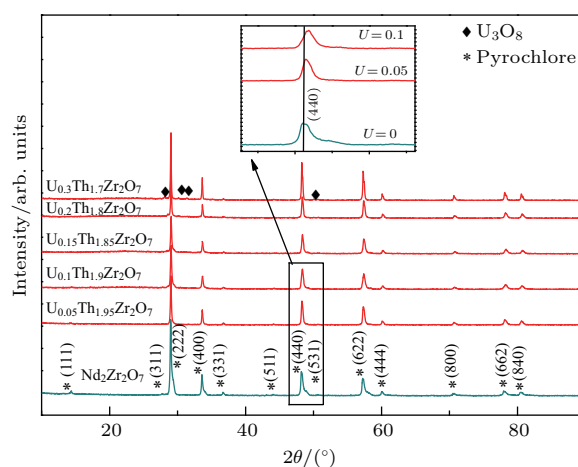


图 2 不同 U 含量 Nd_{2-x}U_xZr₂O₇ 烧绿石固化体的 XRD 图

Fig. 2. XRD patterns of Nd_{2-x}U_xZr₂O₇ compositions.

其他衍射峰, 分析发现属于 U_3O_8 的特征衍射峰, 这可能来源于在较高温度下未进入烧绿石晶格体系内的U以八氧化三铀的形式存在^[13], 意味着少量的U进入了 $Nd_2Zr_2O_7$ 的晶格体系中. 由于U的含量相对较少, 基材结构仍然以 $Nd_2Zr_2O_7$ 烧绿石结构或萤石结构存在, 固化体的衍射峰仍然以萤石结构的峰存在. 相对于 $Nd_2Zr_2O_7$ 基材, 含U烧绿石固化体的衍射峰整体出现了较小的向右偏移, 这可能是由于U的配位离子半径小于Nd, 导致固化体的晶格常数减小所致.

为进一步分析U在烧绿石体系中的固溶量, 对 $Nd_{2-x}U_xZr_2O_7$ 固化体进行了Raman光谱分析. 理论研究^[14]发现立方 $A_2B_2O_7$ 烧绿石结构中A, B位阳离子占据中心对称位, 不产生Raman振动, 振动只涉及48f, 8b位置的氧离子, 该结构应有6个Raman振动($A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$)和7个红外振动模式($7F_{1u}$). Brown等^[15]通过PED (potential energy distribution) 研究显示, 烧绿石 A_{1g} 振动的主要贡献来源于O—B—O弯曲振动; E_g 振动一部分来源于O—B—O弯曲振动, 一部分来源于B—O伸缩振动; 三个 F_{2g} 振动也主要是 BO_6 八面体振动, 一个低频的 F_{2g} 振动主要是O—A—O'弯曲振动. 烧绿石结构的Raman振动峰: $A_{1g} \sim 520 \text{ cm}^{-1}$, $E_g \sim 300 \text{ cm}^{-1}$, 最强的峰对应于 E_g 振动模式. 图3为 $Nd_{2-x}U_xZr_2O_7$ 样品的Raman光谱, 可观察到基材 $Nd_2Zr_2O_7$ 的四个Raman峰, 其余两个 F_{2g} 峰由于太弱未观察到, 这与文献^[16]的研究一致. 当U的含量为0.05和0.1时, 明显地观察到烧绿石的Raman峰; 相对于 $Nd_2Zr_2O_7$, 固化体Raman峰出现了较大的宽化, 意味着烧绿石体系结晶度损失^[17]; 在 700 cm^{-1} 附近出现了一个宽化的衍射峰, 该峰认为是无序化萤石结构的Raman特征峰, 这意味着U的掺杂导致了烧绿石体系短程无序化程度的增加, 固化体由烧绿石结构向无序化萤石结构转变. 随着U含量的增加($U > 0.1$), 未观测到烧绿石结构的Raman特征峰, 意味着固化体结构为无序化萤石结构. 含U固化体XRD分析同样表明, 在U含量大于0.1时, 烧绿石结构的特征精细结构峰明显消失, 而萤石结构的衍射峰未发生明显的变化. 基于XRD和Raman结构分析结果表明, 对于 $Nd_2Zr_2O_7$ 烧绿石结构体系, U的固溶量仅为10 at%. 烧绿石体系中U固溶量相对较低, 这主要是由于在还原气氛中, U主要以+4价存在; 在高温

氧化环境下U主要以 U_3O_8 存在, 其价态为+4, +6价. U的平均价态较高时, 固化体中将引入部分O以中和U的价态变化, 引入的O原子进入晶格体系的空位和间隙中可能导致固化体由烧绿石体系无序化程度增加. Kutty等^[13]在研究 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石固化U发现, 即使还原气氛下其固溶量也仅为20 at%; 而随着固溶量的增加, 其烧绿石结构快速转变为萤石结构, 这与我们研究基本一致. 另外, 在 $A_2B_2O_7$ 烧绿石体系中, 固化核素可以进入A位和B位, 对于高价的U在固化过程中一部分会进入B位与Zr进行替代, 而U进入Zr位将很快导致烧绿石体系向萤石体系转变, 这与Kutty等在B位替代时其U的固溶量仅为10 at%一致, 这也可能是导致烧绿石结构无序化的主要原因. 对于多价或高价的锕系核素在烧绿石体系中固溶, 由于核素价态和配位的变化可能导致体系对于核素的包容量降低, 这与利用镧系核素(La, Nd等)作为模拟核素存在较大的差别(镧系核素可以实现全替代掺杂).

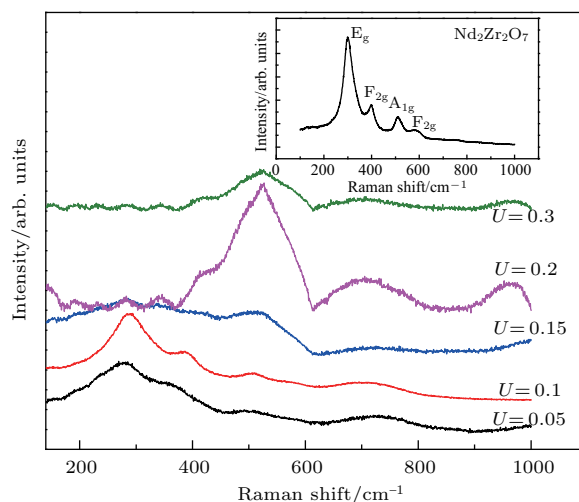


图3 不同U含量 $Nd_{2-x}U_xZr_2O_7$ 烧绿石固化体的Raman谱

Fig. 3. Raman spectra of $Nd_{2-x}U_xZr_2O_7$ compositions.

3.2 固化体的重离子辐照研究

对 $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Nd_{1.9}U_{0.1}Zr_2O_7$ 样品开展了重离子辐照, 辐照剂量为 $6 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ (1 dpa) 和 $2 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ (3 dpa). 图4为 $Nd_2Zr_2O_7$ 辐照前后的XRD和Raman谱图. 从XRD谱分析可以看出基材 $Nd_2Zr_2O_7$ 仍能观察到明显的精细结构衍射峰, 峰形未出现宽化, 意味着基材仍然保持了较好的烧绿石结构. Lian等^[12]研究发现对于

镧系锆基烧绿石, 其中 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的辐照稳定性较差, 而 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的辐照剂量可以达到7 dpa, 相对于A—O键烧绿石结构稳定性主要取决于其稳定的Zr—O键结构. 比较分析样品辐照前后的Raman谱可以看出, 样品在两个剂量(1 dpa, 3 dpa)辐照下, 仍可明显的观察到Raman特征峰, 烧绿石结构未发生破坏, 这与XRD的研究一致, 证实了 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材较好的抗辐照性能. 随着辐照剂量的增加, Raman峰强度出现一定程度的减弱, 可能是样品表面出现少量非晶化蜕变, 固化体仍保持烧绿石结构.

图5为 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化体重离子辐照前后的XRD和Raman图. XRD分析可以看出, 在重离子辐照下, 固化体衍射峰出现了明显分裂; 随着辐照剂量的增加, 峰分裂更加明显. 对于烧绿石和萤石结构, 研究发现^[18]无序化萤石结构的衍射峰向大的角度漂移, 导致烧绿石衍射峰宽化和劈裂.

由于常规XRD测试深度大于重离子辐照的深度, 辐照样品的烧绿石体系衍射峰可能是固化体内层的未破坏烧绿石固化体衍射峰, 而分裂部分为固化体表层辐照损伤的衍射峰. XRD衍射峰出现分裂变化意味着固化体在辐照情况下可能出现了其余的相结构或者烧绿石结构解体, 这意味着固化体在重离子辐照情况下烧绿石结构被破坏. 辐照后样品Raman分析发现一个重要现象, 即使在较低的辐照剂量(1 dpa)下固化体烧绿石结构的Raman特征谱几乎全部消失; 样品只存在一个宽化衍射峰(700 cm^{-1} 左右), 相对于未辐照样品, 辐照样品的该峰的强度明显增强, 意味着出现强的非晶化蜕变(完全无序化萤石结构), 这与 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的重离子辐照导致固化体非晶化的结果一致^[17]. 对于烧绿石结构是一种缺陷的萤石结构, 而对于萤石结构体系, 8a位空位被占据(8a, 8b, 48f位一致), 体系中

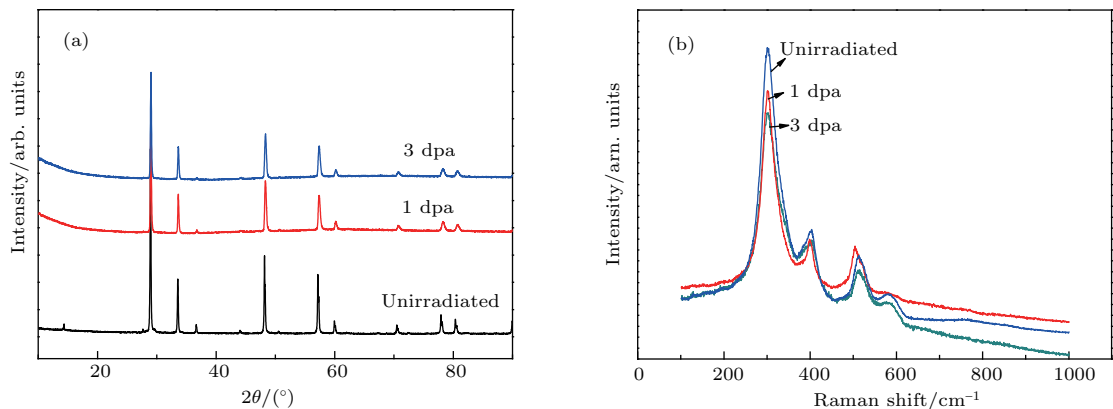


图4 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 辐照前后的XRD (a)和Raman (b)谱图

Fig. 4. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of unirradiated and irradiated $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

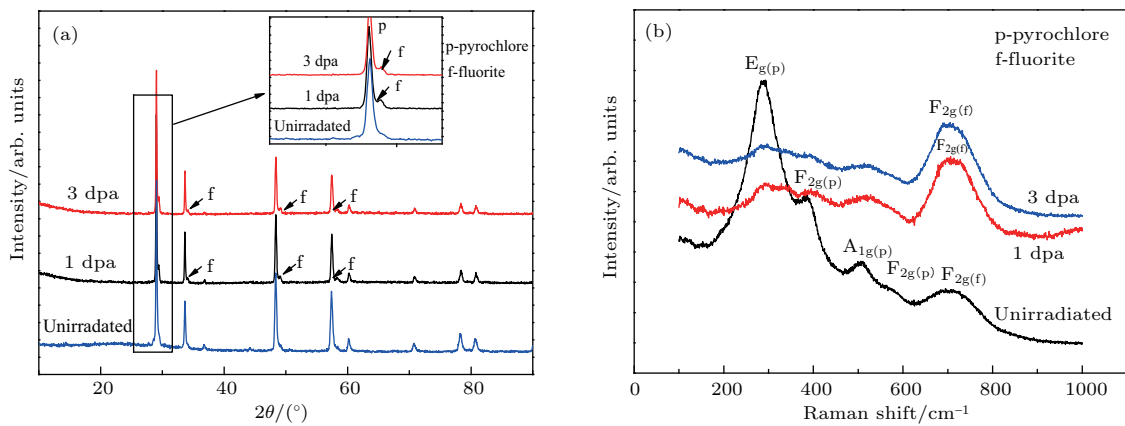


图5 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 辐照前后的XRD (a)和Raman (b)谱

Fig. 5. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of unirradiated and irradiated $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$.

的O原子具有相同的位置属性, 萤石结构的Raman谱只有一个峰 F_{2g} ; 辐照后样品的宽化峰是无序化萤石结构 F_{2g} 峰, 这意味着烧绿石固化体转变为无序化萤石结构. 辐照样品的XRD和Raman分析均表明 $Nd_2Zr_2O_7$ 烧绿石基材在较高的辐照剂量下仍保持了较好的辐照稳定性; 而 $Nd_{1.9}U_{0.1}Zr_2O_7$ 固化体在重离子辐照下烧绿石结构被破坏, 辐照稳定性明显降低. 这对于 $Nd_2Zr_2O_7$ 烧绿石固化量仅为10 at% U出现这种现象是难以理解的.

铀系核素U进入烧绿石体系的A位必然导致体系的Nd—O键结构变化, 八配位的 Nd^{3+} 的离子半径为1.11 Å, 而 U^{+4} 价八配位离子半径为1.0 Å, 更高价位的U离子半径更小, 意味着对于U进入A位体系烧绿石A位离子和B位离子半径比将减小. 在铀系烧绿石体系辐照研究中, A位离子半径减小能在一定程度上增加烧绿石的抗辐照能力^[12], 这与 $Nd_{1.9}U_{0.1}Zr_2O_7$ 辐照实验的研究结果相反. 在烧绿石体系中 AO_8 六面体体系是一个柔性体系(O位于48f位), 其A—O体系在辐照情况下最容易破坏, 在铀系烧绿石体系中 $La_2Zr_2O_7$ 在较低剂量下辐照情况下发生非晶蜕化, 其主要原因就是La—O键被破坏^[12,19]. 高价态的U引入多余的O原子进入烧绿石的空位或间隙中, 进而导致结构的无序化, 而辐照情况下无序化的U—O体系可能最早被破坏. 同时, 对于平均价态较高的铀系核素容易进入Zr位进行替代, 部分U进入烧绿石的B位. 烧绿石中 BO_6 八面体中稳定的Zr—O结构保证了体系的稳定性, 对于U进入B位取代Zr, U进入B位形成U—O体系将大大降低Zr—O八面体结构的稳定性, 结构的抗辐照性能降低. Begg等^[20]研究发现对于 $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)O_7$ 体系, 随着Zr被Ti取代增加其抗辐照能力明显减弱. 高价的铀系核素为了电荷平衡, 固化体合成过程中会引入多余的O离子, 这些离子在辐照情况下占据部分晶格空位8a(能量较低)或分布在烧绿石的间隙位置; 同时, A位阳离子(Nd, U)由于O移位, 在重离子辐照情况下更容易发生移位而重新分布, 导致烧绿石结构转变为无序化的萤石结构.

铀系烧绿石体系具有优异的物理化学稳定性及抗辐照性能, 尽管铀系核素和钍系核素在物理化学性质上有一定的相似性, 但是铀系核素的化学价态更丰富, 化学性质更加复杂. 一般铀系核素表现为多价态(+3—+6), 其价态也高于钍系核素的主

要价态+3价, 因而在烧绿石固化铀系核素过程中必然引入多余的氧原子以平衡铀系核素的高价态, 这将导致烧绿石结构体系的结构变化, 也将影响固化体的抗辐照性能.

4 结 论

利用抗辐照能力较强的 $Nd_2Zr_2O_7$ 作为固化基材, 通过溶胶凝胶—喷雾热解—高温烧结技术成功制备了含铀的烧绿石固化体. 通过XRD和Raman分析发现在烧绿石中U固含量仅为10 at%, 主要原因可能是U存在多价态(+4, +6), 多余的电荷态引入导致烧绿石结构的坍塌, 核素无法进入烧绿石晶格体系中, 固含量减小, 这将是铀系核素人造岩石固化无法回避的问题. 重离子辐照研究表明, 固化基材 $Nd_2Zr_2O_7$ 具有较强的抗辐照能力, 然而 $Nd_{1.9}U_{0.1}Zr_2O_7$ 固化体的抗辐照性能大大减弱, 在重离子辐照下固化体结构快速地从烧绿石结构转换为无序化的萤石结构. 真实铀系核素人造岩石固化体性能(固含量、化学物理性能和抗辐照稳定性)还需要进一步的研究.

参考文献

- [1] Ewing R C 1994 *IAEA SR.* **186** 32
- [2] Luo S G, Yang J W, Zhu X Z 2000 *Acta Chim. Sin.* **58** 1608 (in Chinese) [罗上庚, 杨建文, 朱鑫璋 2000 化学学报 **58** 1608]
- [3] Alain C, Constantin M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174102
- [4] Ewing R C 2005 *Earth Planet. Sci. Lett.* **229** 165
- [5] Weber W J, Ewing R C 2000 *Science* **289** 2051
- [6] Sickafus K E, Minervini L, Grimes R W, Valdez J A, Ishimaru M, Li F, McClellan K J, Hartmann T 2000 *Science* **289** 478
- [7] Wang S X, Begg B D, Wang L M, Ewing R C, Weber W J, Kutty K V G 1999 *J. Mater. Res.* **14** 4470
- [8] Chakoumakos B C, Ewing R C 1985 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **44** 641
- [9] Belin R C, Valenza P J, Raison P E, Tillard M 2008 *J. Alloy. Compd.* **448** 321
- [10] Kulkarni N K, Sampath S, Venugopal V 2000 *J. Nucl. Mater.* **281** 95
- [11] Yamazaki S, Yamashita T, Matsui T, Takanori N 2001 *J. Nucl. Mater.* **294** 183
- [12] Lian J, Zu X T, Kutty K V G, Chen J, Wang L M, Ewing R C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054108
- [13] Kutty K V G, Asuvathraman R, Madhavan R R, Hrudananda J 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 596
- [14] Vandenborre M T, Husson E, Chatry J P, Michel D 1983 *J. Raman Spectrosc.* **14** 63

- [15] Brown S, Gupta H C, Alonso A J, Martínez-Lope M J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 054434
- [16] Mandal B P, Pandey M, Tyagi A K J 2010 *J. Nucl. Mater.* **406** 238
- [17] Lang M, Zhang F X, Ewing R C, Lian J, Christina T, Wang Z W 2009 *J. Mater. Res.* **24** 1322
- [18] Zhao M Z, Simon C, Middleburgh, Massey D L R, Lumpkin G R, Brendan J K, Peter E R B, Emily R 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 26740
- [19] Wang L L, Xie H, Chen Q Y, Wang Q, Deng C, Long Y 2015 *Atomic Energy Sci. Technol.* **49** 1012 (in Chinese) [王烈林, 谢华, 陈青云, 王茜, 邓超, 龙勇 2015 原子能科学技术 **49** 1012]
- [20] Begg B D, Hess N J, McCready D E, Thevuthasanb S, Weber W J 2001 *J. Nucl. Mater.* **289** 188

Solubility and ion-irradiation effects of uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore*

Wang Lie-Lin[†] Li Jiang-Bo Xie Hua Deng Si-Hao Zhang Ke-Xin Yi Fa-Cheng

(Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(Received 20 June 2018; revised manuscript received 25 July 2018)

Abstract

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore with higher physicochemical and radiation stability has been considered as a host matrix for actinide immobilization of high level radioactive wastes. Uranium is a constituent and the decay-daughter product of high level radioactive wastes. It is necessary to study the solubility and ion-irradiation effect of uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. The solubility of U is studied by the A site substitution in the pyrochlore structure. A series of uranium-doped zirconate pyrochlore compositions is prepared by the sol-gel-spray pyrolysis-high temperature sintering method. The structures of immobilization are studied by using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The XRD and Raman spectroscopy studies reveal that the solubility limit of uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ is estimated at 10 at%. The lattice parameter of pyrochlore decreases with U content increasing, which is due to lower ionic radius of U. The immobilization structure changes from order pyrochlore to disorder structure. Further addition of U content leads to the separation of U_3O_8 phase in the immobilization. The U ions with high valence may be substituted at A or B site in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore, which results in the A—O and B—O bond destruction. In order to keep the balance of charge, extra O ions should enter into the vacancy site, the structure of pyrochlore maybe transforms into a disorder structure. The radiation resistance of immobilization is investigated by ion-beam irradiation with 2 MeV Kr^{15+} ions at room temperature. The $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ are irradiated at doses of 1 dpa and 3 dpa, respectively. Analyses of the XRD and Raman spectroscopy data show that the $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore remains full pyrochlore structure even at a higher irradiation dose, which suggests that the $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ exhibits higher radiation resistance as potential immobilization. In contrast, the $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ immobilization shows the weaker radiation resistance, the pyrochlore structure completely transforms into a disorder fluorite structure. The A—O and B—O bonds of $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore structure are easy to destroy under ion irradiation conditions due to the disorder of pyrochlore. At the same time, the excess O ions are rearranged in U-rich pyrochlore after irradiation. Bond destruction and ion rearrangement of pyrochlore structure result in the full disorder fluorite structure. The actinides-doped pyrochlore structure is modified due to the change in physicochemical property of actinide, which results in the reduction of the solubility limit and radiation resistance.

Keywords: uranium, pyrochlore, solubility, ion-irradiation effects

PACS: 28.52.Fa

DOI: 10.7498/aps.67.20181204

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21101129, 41502028), the Major Research Program of Sichuan Education Committee of China (Grant No. 17CZ0037), and Longshan Talent Plan of SWUST, China (Grant Nos. 18LZX649, 18LZX03).

† Corresponding author. E-mail: wanglielin@swust.edu.cn