

Экспериментальное исследование влияния компонентов-модификаторов на девитрификацию $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ стекол при повышенных температурах

К. В. Мартынов¹, Н. А. Буданцева¹, И. Г. Тананаев¹, А. М. Ковальский², А. Р. Котельников²

¹Институт физической химии и электроники им. А.Н.Фрумкина РАН

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
mark0s@mail.ru, факс: 8 (495) 335 2030, тел.: 8 (495) 335 2030

Ключевые слова: радиоактивные отходы, алюмофосфатные стекла, иммобилизация радионуклидов

Ссылка: Мартынов, К. В., Н. А. Буданцева, И. Г. Тананаев, А. М. Ковальский, А. Р. Котельников (2011), Экспериментальное исследование влияния компонентов-модификаторов на девитрификацию $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ стекол при повышенных температурах, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6072, doi:10.2205/2011NZ000202.

Иммобилизация радионуклидов жидких высокоактивных отходов в алюмофосфатные стекла уже много лет является в нашей стране основной технологией отверждения наиболее опасных для природы и человека отходов ядерного топливного цикла. Поведение стекол, как метастабильной фазы под влиянием различных факторов представляет непосредственный практический интерес для радиохимической промышленности. Одним из процессов, радикально изменяющим свойства стекольных матриц, является их кристаллизация. В настоящей работе исследовано влияние на стекла повышенной температуры, как фактора кристаллизации (девитрификации) и зависимость этого процесса от наличия в стеклах Si и Fe.

Образцы для исследования и методика экспериментов

Для экспериментов были отобраны несколько образцов прозрачных модельных стекол с гладкой поверхностью и раковистым изломом, полученных в ЦЗЛ ФГУП ПО «Маяк». Составы стекол были изучены методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight. В зависимости от наличия примесей (табл.1) стекла различаются по цвету (рис.1).

Таблица 1. Средний регламентный состав остеклованных ВАО ФГУП ПО «Маяк» и составы образцов по результатам РСМА, мол.%. Условные обозначения фаз соответствуют рис.2.

Образец, фаза	Характеристика	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	NiO
Остеклованные ВАО ФГУП ПО «Маяк»		40(5)	17(4)	-	38(2)	3(2)	1(1)	1(1)
С-0, стекло (■)	Исходное	43.2(6)	17.7(3)	-	39.1(4)	-	-	-
С-0, NAR+ стекло (□)	530°C (12 час)	42(1)	18(2)	-	40(2)	-	-	-
С-3, стекло (▲)	Исходное	38.1(2)	20.5(1)	1.3(2)	37.3(4)	1.0(2)	1.8(2)	-
С-3, стекло (Δ ¹)	530°C (12 час)	38.7(5)	19(1)	1.7(3)	36.5(7)	2(1)	2.2(5)	-
С-3, NAR (Δ ²)	530°C (12 час)	36(2)	22(1)	2.4(8)	38(1)	0.6(3)	1.0(4)	-
С-4, стекло (◆)	Исходное	34.1(3)	20.2(4)	9.1(2)	34.8(4)	-	0.8(1)	0.9(3)
С-4, стекло (◇)	530°C (12 час)	32.9(7)	20.4(5)	9.3(2)	35.6(5)	-	0.8(1)	1.0(1)
С-5, стекло (●)	Исходное	41.0(4)	20.6(2)	-	34.7(6)	-	3.6(2)	-
С-5, стекло (○ ¹)	640°C (4 час)	40(1)	20.7(2)	-	33.5(4)	-	6.0(8)	-
С-5, NAR (○ ²)	640°C (4 час)	40.7(6)	19.7(3)	-	38(1)	-	1.9(5)	-
С-5, NFP (○ ³)	640°C (4 час)	32(1)	-	-	35.3(8)	-	33(1)	-

Базовое стекло (С-0) – без примесей, по фигуративному составу (рис.2) совпадает с регламентным составом остеклованных ВАО ФГУП ПО «Маяк». Остальные стекла имеют добавки различных компонентов и составы более богатые алюминием. Кусочки стекл весом 0.2 г подвергли нагреву на воздухе при температурах 420°C (44 часа), 470°C (39 часов), 530°C (12 часов), 640°C (4 часа) и 690°C (4 часа).

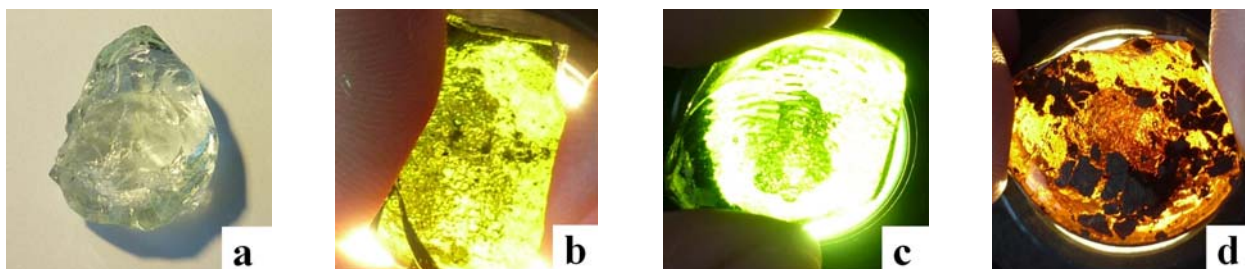


Рис.1. Фотографии исходных стекл: а – С-0, б – С-3, с – С-4, d – С-5.

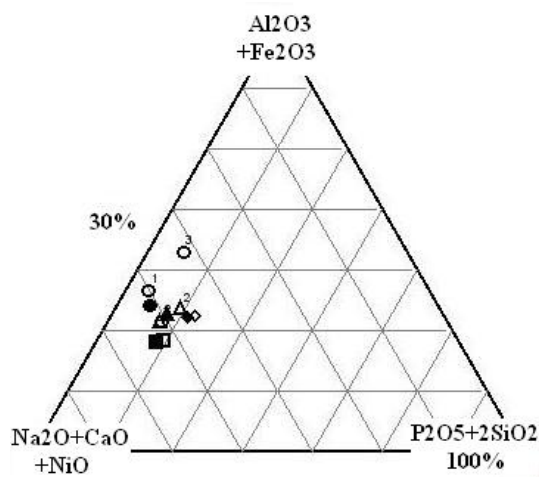


Рис.2. Состав образцов по результатам РСМА, мол.%. Условные обозначения см. табл.1

Результаты экспериментов

Визуальные наблюдения продуктов опытов позволили заключить, что процессы плавления и кристаллизации в различных по составу стеклах происходили по-разному. Стекло С-4, содержащее кремнезем, плавилось при 530°C, но не кристаллизовалось. В образцах С-0 (базовый состав) и С-3 (небольшое содержание примесей) кристаллизация происходила из расплава, образовавшегося при 470°C. В стекле С-5, обогащенном железом, сначала происходила кристаллизация в твердом состоянии, а при дальнейшем повышении температуры до 690°C - частичное плавление.

После термических экспериментов стекла были исследованы методами рентгеноструктурного анализа, РСМА и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Дифрактограмма образца С-4 после термообработки (рис.4с) подтвердила предположение об отсутствии кристаллизации. По результатам РСМА также не обнаружено каких-либо неоднородностей фазового и химического состава (табл.1). Иная картина наблюдалась после термообработки стекл С-0 и С-3 (рис.4а,б). На обеих дифрактограммах присутствуют отражения фазы, идентифицированной как алюмофосфат натрия (NAP) состава $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (база данных PCPDFWIN v.2.02, карточка 31-1265). Для образца С-0 эта фаза по составу совпадает со стеклом, что не позволяет наблюдать на СЭМ в режиме обратно рассеянных электронов фазовую неоднородность. Другое дело – образец С-3 (рис.3а), в котором микропримеси распределяются между стеклом (светлое) и кристаллической фазой (темное) неравномерно (табл.1) и выявляют структуру образца сформировавшуюся при девитрификации. Наиболее выраженный эффект изменения фазового состава обнаружен у образца С-5, в котором после термообработки без плавления образовались две кристаллические фазы (рис.4d): $\text{Fe-NAP-Na}_{3,3}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{3,1}\text{O}_{12}$ (темно-серая на рис. 3б) и $\text{NFP-Na}_{2,6}\text{Fe}_{2,4}\text{P}_{3,1}\text{O}_{12}$ (белая), и стекло (светло-серая), все фазы - контрастного состава (табл.1).

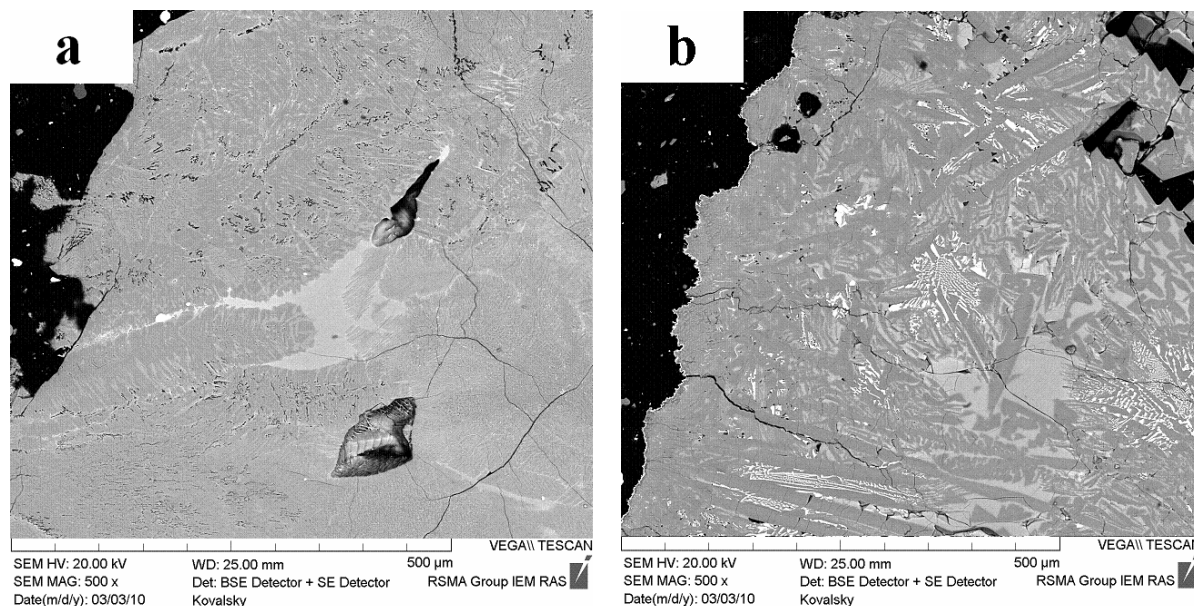


Рис.3. Полированные срезы образцов С-3 (а) и С-5 (b) после термообработки. Изображения получены на СЭМ в обратно рассеянных электронах.

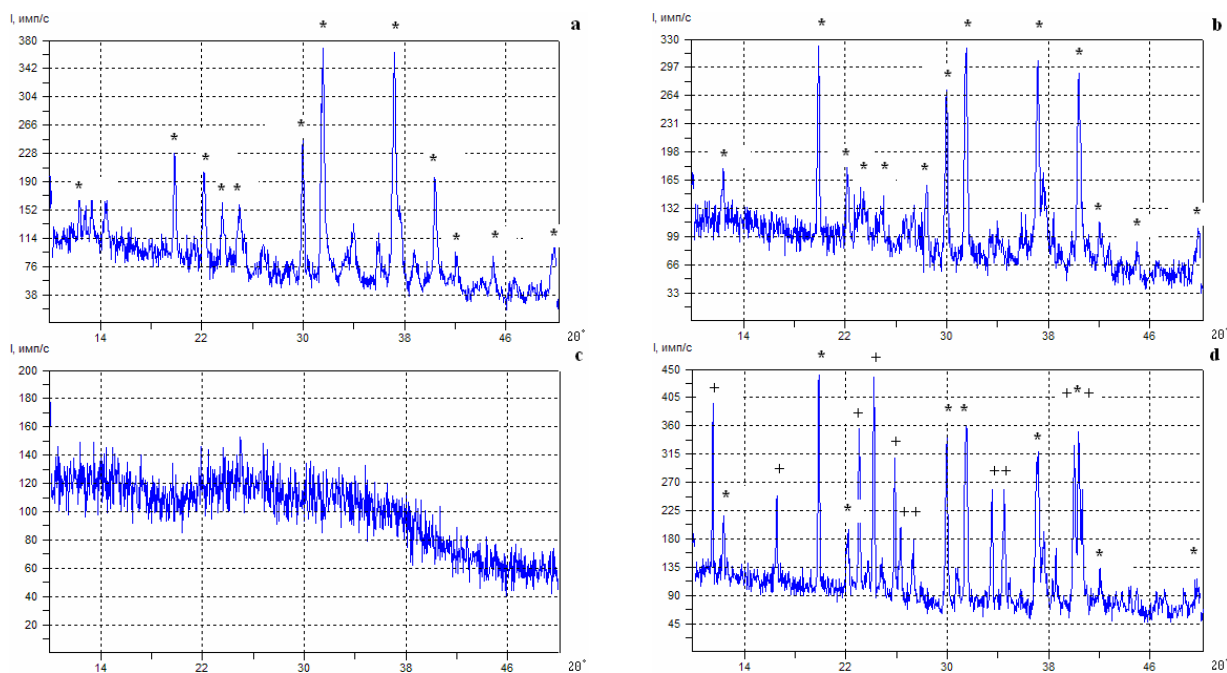


Рис.4. Дифрактограммы образцов С-0 (а), С-3 (b), С-4 (с) и С-5 (d) после термообработки: * - NAP, +- NFP. Дифрактометр Дрон-7, излучение $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$), Fe-фильтр

Для уточнения структур кристаллических фаз была снята порошковая рентгенограмма образца С-5 с внутренним стандартом (спектрально чистый Si, $a = 5.4305 \text{ \AA}$) с шагом $0.010^\circ 2\theta$ на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при 25°C (рис.5). Для индентирования отражений, определения сингонии и расчета параметров ячейки использовали программу CRYSFIRE 2004 (THEOR90), для подбора пространственной группы и уточнения параметров - программу CHEKCELL. Для расчетов были задействованы 14 отражений для Fe-NAP и 12 – для NFP в диапазоне $10-60^\circ 2\theta$. Для Fe-NAP решение с удовлетворительной погрешностью было найдено для тетрагональной сингонии: $a = 9.303(1) \text{ \AA}$, $c = 18.733(2) \text{ \AA}$, $V = 1621.3(6) \text{ \AA}^3$, ячейка – объемно-центрированная. Для NFP была установлена орторомбическая решетка: $a = 18.114(3) \text{ \AA}$, $b = 9.251(2) \text{ \AA}$, $c = 8.533(2) \text{ \AA}$, $V = 1430.0(8) \text{ \AA}^3$, пространственная группа - P6AM.

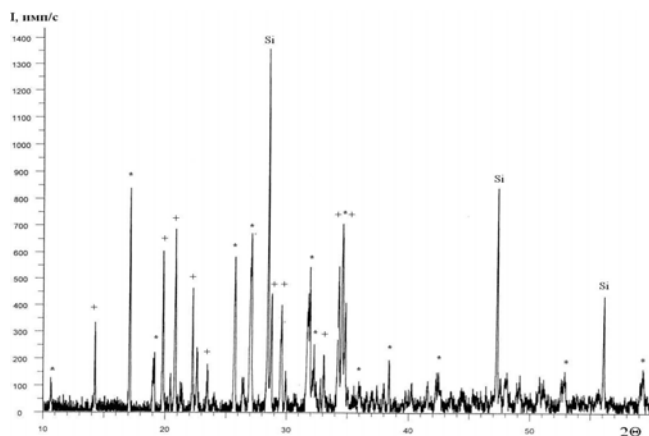


Рис.5. Дифрактограмма образца С-5 после термообработки: * - Fe-NaP, + - NFP, Si - чистый кремний, $a = 5.4305 \text{ \AA}$. $\text{CuK}\alpha 1$ излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

ИК спектры образцов были записаны при комнатной температуре на спектрофотометре Spesord M80 с разрешением 4 см^{-1} (рис.6). Образцы диспергировали в матрице из расплавленного NaCl . Количество образца в матрице составляло 1.5 вес.%. В ИК спектрах исходных стекол в диапазоне $1200-1050 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные сильно перекрывающиеся полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям ν_{as} и ν_{s} различных фосфатных групп (PO_4). Полосы средней интенсивности в диапазоне $1050-900 \text{ см}^{-1}$ соответствуют антисимметричным колебаниям ν_{as} мостиковых групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{Al}$. Очень слабые полосы в интервале $750-640 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями алюмоокислородных тетраэдров (AlO_4). Для деформационных колебаний мостиковых групп $\delta(\text{T}-\text{O}-\text{T})$, где $\text{T} = \text{P}$ или Al , характерны слабые полосы в диапазоне $600-400 \text{ см}^{-1}$.

После термообработки в ИК спектрах образцов С-0, С-3 и С-5 отмечается не только лучшее разрешение полос поглощения $\nu(\text{PO}_4)$ и мостиковых групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{Al}$, но и увеличение их интенсивности, что связано, вероятно, с большей упорядоченностью высокотемпературной фазы. Спектр переплавленного стекла С-4 мало отличается от исходного и лишь в низкочастотном диапазоне наблюдается снижение интенсивности деформационных колебаний $\delta(\text{T}-\text{O}-\text{T})$. Таким образом, исходные стекла претерпевают некоторую структуризацию уже в процессе хранения при комнатной температуре, а для девитрифицированных образцов эти изменения куда более радикальны, поскольку связаны с образованием кристаллических фаз.

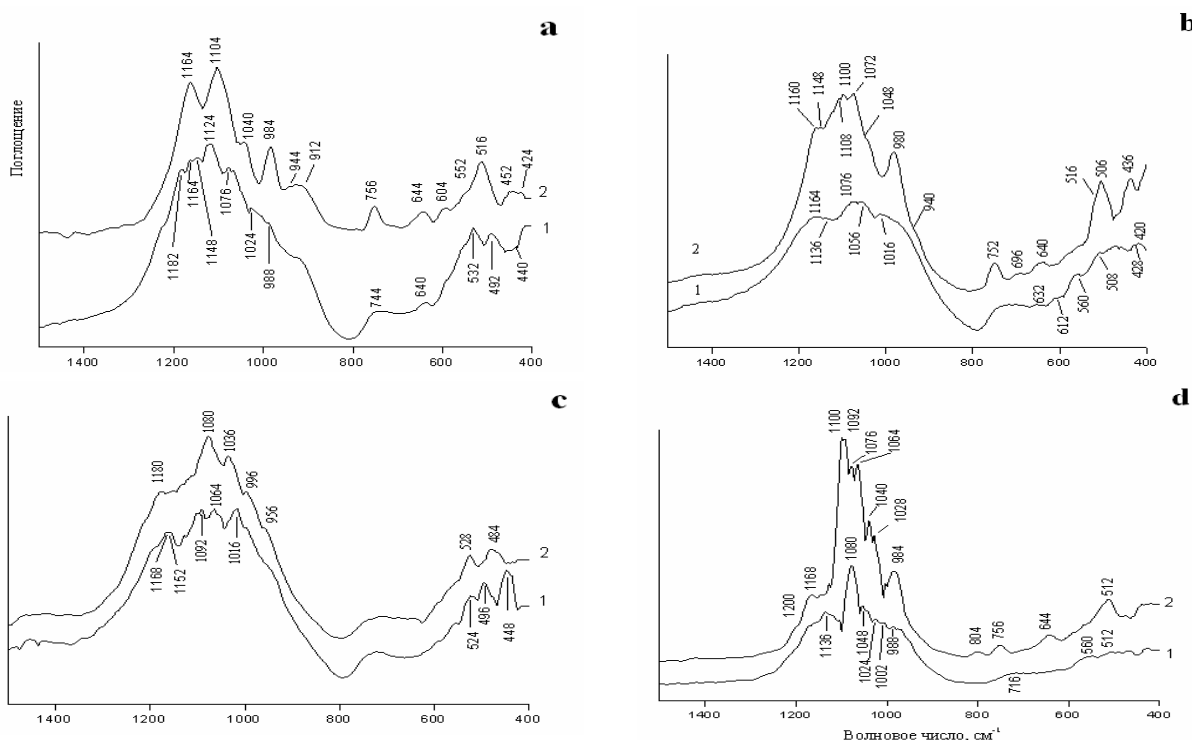


Рис.6. ИК спектры образцов С-0 (а), С-3 (б), С-4 (с) и С-5 (д) до (1) и после (2) термообработки

Обсуждение результатов и выводы

На производстве все стекла после варки и розлива в контейнеры достаточно долго остывают. Наши эксперименты имитируют процессы, которые могут происходить при медленном остывании остеклованных радиоактивных отходов. Показано, что элементы-модификаторы могут как затормозить процесс девитрификации стекла (Si), так и активизировать его (Fe). В любом случае все лабораторные тесты по механической и химической устойчивости стекол корректно проводить не с закаленным метастабильным стеклом, а с термообработанным материалом.

Работа выполнена при поддержке программы № 4 Президиума РАН, гранта РФФИ № 10-05-90749-моб_ст, гранта Президента РФ № МК-4888.2009.5.