

УДК 621.039.73

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ РАСПЛАВОВ В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ БЛИЗКОЙ К СТЕКЛОМАТРИЦАМ ДЛЯ РАО.Мартынов К.В.¹, Ширяев А.А.¹, Стефановский С.В.¹, Некрасов А.Н.², Котельников А.Р.²
¹ИФХЭ РАН, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (mark0s@mail.ru)CRYSTALLIZATION OF $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ MELTS IN THE FIELD OF COMPOSITIONS CLOSED TO HLW GLASS MATRIXES.Martynov K.V.¹, Shiryaev A.A.¹, Stefanovsky S.V.¹, Nekrasov A.N.², Kotelnikov A.R.²
¹IPCE RAS, Moscow, ²IEM RAS, Chernogolovka(mark0s@mail.ru)

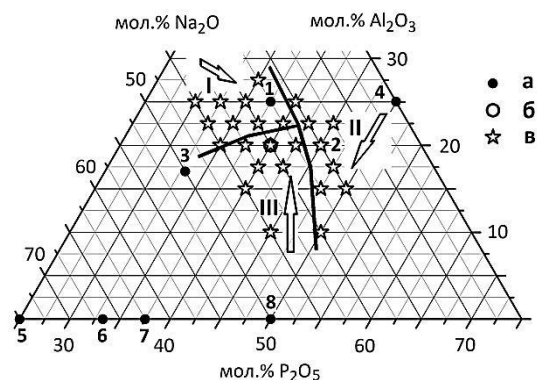
Abstract. The $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ melts are made in corundum crucibles at a temperature of 1100°C and under atmospheric pressure from previously prepared glasses. During their cooling with a moderate speed (100°C/hour) formation of various crystal phases as well as change of liquidus compositions is shown. The new topology of the melting diagram of three-component system is offered and the localization of some equilibria in the field close to composition of the glass used for HLW immobilization is defined.

Keywords: melting diagram, liquidus composition, melt crystallization, HLW phosphate glass matrix

Стекломатрицы Na-Al-P состава, которые получают при охлаждении соответствующих расплавов, используют для промышленной иммобилизации РАО высокой удельной активности [Вашман А.А. и др., 1997]. От режима охлаждения зависит фазовый состав получаемого материала и его полезные свойства [Мартынов К.В. и др., 2015]. Для понимания процессов кристаллизации расплава и изменения его ликвидусного состава, необходимо иметь представление о диаграмме плавкости соответствующей системы. Для тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ таких данных крайне мало [Гусаров В.В. и др., 2002]. Изучение фазовых превращений в области составов, близкой к стекломатрицам для РАО было целью настоящей работы.

Экспериментальные исследования проводили в два этапа. На первом этапе шихты, составленные из твердых реагентов NaPO_3 , NaNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Рис. 1), плавил в корундовых тиглях при температуре 1200°C и атмосферном давлении, после чего расплавы сливали в графитовые изложницы. В результате быстрой закалки расплавов были получены стекла, составы которых показаны на Рис. 2. Элементные составы стекол, определенные методом РСМА с ЭДС, различным образом смещались относительно составов шихты, что схематично показано стрелками на Рис. 1. Из расплавов шихт, имевших составы, лежащие в поле I получились прозрачные стекла практически того же состава (Рис. 2-в). Из расплавов шихт поля III получились непрозрачные стекла, обогатившиеся Al_2O_3 , без видимых в СЭМ кристаллических фаз (Рис. 2-г). При этом наблюдалась сильная коррозия тиглей из-за растворения корунда в расплавах. Из расплавов шихт поля II образовались стекла с кристаллами AlPO_4 , имеющими по результатам рентгенофазового анализа структуру кристобалита. Кристаллы

P -кристобалита, благодаря гравитационной дифференциации, накапливались в донной части тиглей. Составы расплавов и образовавшихся из них стекол смещались в область обедненную AlPO_4 (Рис. 2-д).



Второй этап экспериментов включал плавление приготовленных стекол при 1100°C и охлаждение расплавов со скоростью 100°C/час. Расплавы из стекол Рис. 2-в или не кристаллизовались вовсе, образуя прозрачные стекла (Рис. 3-в), или имела место слабая кристаллизация, выражавшаяся в потере прозрачности и появлении наблюдавшейся в СЭМ полосчатой структуры, но без видимых обособленных фаз (Рис. 3-г). Кристаллизация расплавов из стекол Рис. 2-г выражалась в появлении обособленных зерен $AlPO_4$. Ликвидусный состав остаточных расплавов и образовавшихся из них стекол немного смещался в сторону Na_2O (Рис. 3-д). Все эти стекла, даже в случае частичной кристаллизации $AlPO_4$ из расплавов, имели составы близкие к стекломатрицам для РАО. Объясняется это тем, что богатые Al_2O_3 расплавы имеют высокую вязкость, затрудняющую кристаллизацию, и остекловываются при достаточно высокой температуре. В результате их составы при понижении температуры далеко не доходят до котектики P_1 - P_2 .

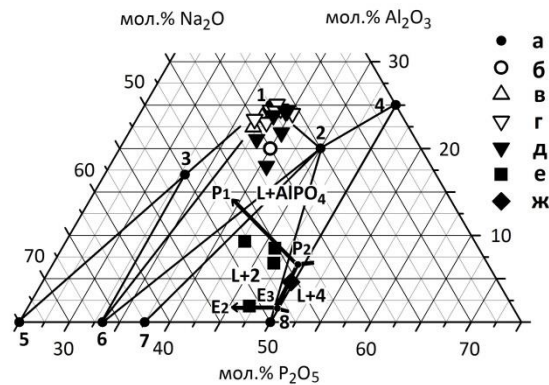


Рис. 3. Составы стекол полученных при охлаждении расплавов от 1100°C со скоростью 100°C/час: а и б – см. Рис.1; в – кристаллизации нет, стекла прозрачные; г – слабая кристаллизация, фаза не идентифицирована; д – кристаллизация $AlPO_4$; е – кристаллизация $Na_7Al_4P_9O_{32} + AlPO_4$; ж – кристаллизация $NaAlP_2O_7 + AlPO_4$

Расплавы из стекол бедных Al_2O_3 (Рис. 2-д), были гораздо менее вязкие и легко кристаллизовались с образованием сначала $AlPO_4$ (Р-кristобалита и Р-тридимита), а при достижении ликвидусным составом котектики P_1 - P_2 – тройных фосфатов: $Na_7Al_4P_9O_{32}$ и $NaAlP_2O_7$ (Рис. 4). Ликвидусные составы остаточных расплавов, продуцирующие стеклофазу, если ее вообще удавалось обнаружить в образце, лежат в полях кристаллизации этих фосфатов: L+2 вплоть до котектики E_2 - E_3 и L+4 (рис. 3-е и 3-ж).

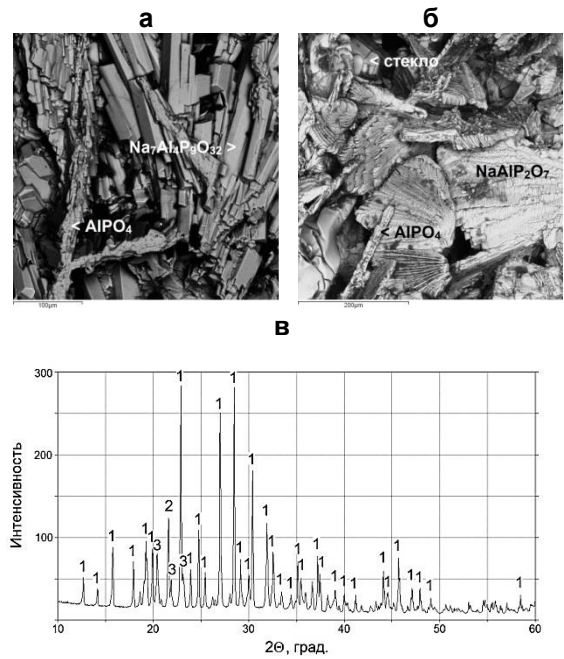


Рис. 4. Результат кристаллизации расплавов из стекол Рис. 2-д: СЭМ-изображения образцов Рис. 3-е (а) и 3-ж (б), в – дифрактограмма образца Рис. 3-е, $SiK\alpha$ -излучение: 1 - $Na_7Al_4P_9O_{32}$, 2 - $AlPO_4$ (Р-кristобалит), 3 - $AlPO_4$ (Р-тридимит).

Подобный сценарий, наименее благоприятный при остекловывании РАО, был описан в работе [Мартынов К.В. и др., 2015]. При небольшом недостатке (<5 мол.%) Na_2O в расплаве относительно регламентного состава (поле II на рис. 1) уже в печи при варке стекла может начаться кристаллизация $AlPO_4$. После розлива расплава в бидоны при его остывании кристаллизация $AlPO_4$ продолжится, а при достижении расплавом состава котектики P_1 - P_2 начнется кристаллизация тройных фосфатов. Расплав может закристаллизоваться практически полностью с превращением его остатка в стекло с очень низким (<10 мол.%) содержанием Al_2O_3 . При этом основная часть элементов РАО окажется в стекле в концентрациях значительно превышающих расчетные. Еще большую проблему представляет то, что такие стекла, бедные Al_2O_3 имеют очень высокие скорости выщелачивания.

Литература

- Вашман А.А. и др. 1997. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ. 172 с.
- Гусаров В.В. и др. 2002. Физика и химия стекла. Т. 28. № 5. С. 440-450.
- Мартынов К.В. и др. 2015. Труды ВЕСЭМПГ. М.: ГЕОХИ РАН. Т. 1. С. 399-404.