

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.<sup>1</sup>, Ширяев А.А.<sup>1</sup>, Стефановский С.В.<sup>1</sup>, Некрасов А.Н.<sup>2</sup>, Котельников А.Р.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, Москва, <sup>2</sup>ИЭМ РАН, Черногоровка (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.<sup>1</sup>, Shiryaev A.A.<sup>1</sup>, Stefanovsky S.V.<sup>1</sup>, Nekrasov A.N.<sup>2</sup>, Kotelnikov A.R.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>IPCE RAS, Moscow, <sup>2</sup>IEM RAS, Chernogolovka(mark0s@mail.ru)

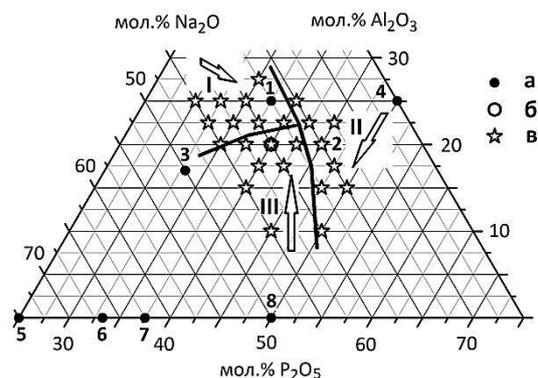
**Abstract.** The  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  melts are made in corundum crucibles at a temperature of 1100°C and under atmospheric pressure from previously prepared glasses. During their cooling with a moderate speed (100°C/hour) formation of various crystal phases 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

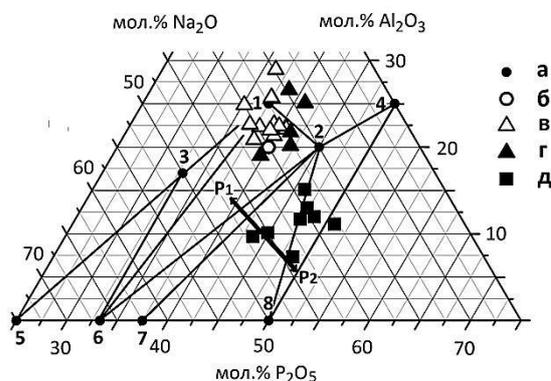
Стекломатрицы Na-Al-P состава, которые получают при охлаждении соответствующих расплавов, используют для промышленной иммобилизации РАО высокой удельной активности [Вашман А.А. и др., 1997]. От режима охлаждения зависит фазовый состав получаемого материала и его полезные свойства [Мартынов К.В. и др., 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  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{AlPO}_4$ , имеющими по результатам рентгенофазового анализа структуру кристобалита. Кристаллы

$\text{P}$ -кристобалита, благодаря гравитационной дифференциации, накапливались в донной части тиглей. Составы расплавов и образовавшихся из них стекол смещались в область обедненную  $\text{AlPO}_4$  (Рис. 2-д).

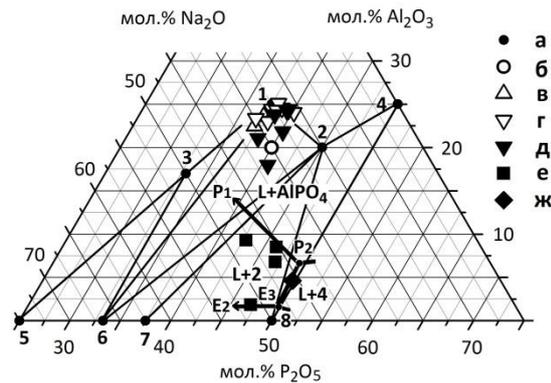


**Рис. 1.** Составы шихт для приготовления стекол: а – кристаллические фазы в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  (1 –  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ , 2 –  $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$ , 4 –  $\text{NaAlP}_2\text{O}_7$ ); б – состав стекломатрицы для РАО; в – составы шихт



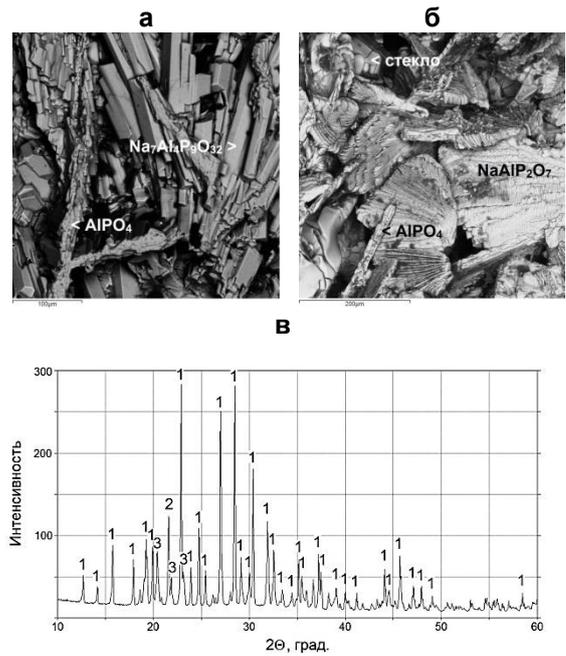
**Рис. 2.** Составы стекол полученных при быстрой закалке расплавов от 1200°C: а и б – см. Рис.1; в – прозрачные стекла; г – непрозрачные (белые) стекла; д – стекла с кристаллами  $\text{AlPO}_4$  (P-кристобалит);  $\text{P}_1-\text{P}_2$  – положение участка котектического равновесия  $\text{AlPO}_4+\text{L}$  (расплав)  $=\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$

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,  $CuK_{\alpha}$ -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.