

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУР АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

*А. М. Ковальский<sup>1</sup>, К. В. Мартынов<sup>1,2</sup>, Н. А. Буданцева<sup>2</sup>,  
А. Р. Котельников<sup>1</sup>, И. Г. Тананаев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – Учреждение Российской академии наук Институт экспериментальной минералогии РАН, Московская область, г. Черноголовка, kovalsky@iem.ac.ru

<sup>2</sup> – Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

Иммобилизация радионуклидов высокоактивных отходов (ВАО) в алюмофосфатные стекла уже много лет является в РФ основной технологией фиксации опасных для природы и человека отходов ядерного топливного цикла. Поведение стекла, как метастабильной фазы под влиянием различных факторов представляет непосредственный практический интерес. Одним из процессов, радикально изменяющим свойства стекольных матриц, является их кристаллизация. В настоящей работе исследовано влияние на стекла повышенной температуры, как фактора кристаллизации (девитрификации).

Для экспериментов было отобрано несколько образцов прозрачных алюмофосфатных модельных стекол с гладкой поверхностью и раковистым изломом, полученных в ЦЗЛ ФГУП ПО «Маяк». В зависимости от исходного состава, стекла различались по цвету: бесцветное (образец С-0), болотно-зеленое (С-4), бутыльно-коричневое (С-5). Их составы, определенные методом РСМА, оказались весьма гомогенными (табл. 1). Стекла С-4 и С-5 отличались наличием примесей, но имели фигуративный состав, близкий к базовому Na-Al-P стеклу (С-0).

*Таблица 1*

**Состав образцов по статистически обработанным результатам РСМА, мол. %.**

**Стандартное отклонение отражает степень гомогенности образцов**

Образец, фаза	Характеристика	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	NiO
С-0, стекло	Исходное	43.2±0.6	17.7±0.3	–	39.2±0.4	–	–
С-0, стекло+NAP	530 °С (12 час.)	42.0±1.0	18.0±2.0	–	40.0±2.0	–	–
С-4, стекло	Исходное	33.9±0.3	20.1±0.5	9.0±0.3	34.7±0.3	1.5±0.2	0.9±0.3
С-4, стекло	530 °С (12 час.)	32.6±0.7	20.3±0.4	9.2±0.2	35.3±0.5	1.6±0.2	1.0±0.2
С-5, стекло	Исходное	39.6±0.4	20.0±0.1	–	33.5±0.5	7.0±0.4	–
С-5, стекло+NAP	640 °С (4 час.)	38.0±2.0	20.0±1.0	–	34.0±3.0	7.0±4.0	–
С-5, NFP		24.2±0.7	0.3±0.1	–	26.5±0.7	49.0±2.0	–

Кусочки стекол весом 0.2 г подвергались нагреву на воздухе при температурах 420 °С (44 часа), 470 °С (39 часов), 530 °С (12 часов), 640 °С (4 часа) и 690 °С (4 часа). Плавление стекол отражалось в изменении формы образцов от неправильной с острыми краями до каплевидной и происходило при разных температурах для стекол различного состава. Самым легкоплавким (470 °С) оказалось базовое стекло С-0. После термической обработки оно стало непрозрачным и приобрело шероховатый излом. Образец С-4 расплавился при 530 °С, но сохранил цвет и прозрачность. Совершенно другой эффект проявился при отжиге образца стекла С-5: уже при 420 °С оно потеряло прозрачность,

при 470 °С покрылось тонкой красно-коричневой коркой, став внутри светло-серым с шероховатым изломом, а после 690 °С внутри кусочка появилась полость усадки и капля стекла. При этом, во всех опытах исходная форма кусочка стекла сохранялась неизменной, только острые ребра и углы сглаживались.

Визуальные наблюдения продуктов опытов позволили заключить, что процессы плавления и изменения структуры в различных по составу стеклах происходили по разному. Стекло С-4, содержащее кремнезем, плавилось, но не перекристаллизовывалось. В образце С-0 (базовом стекле) кристаллизация происходила из расплава. В стекле С-5, обогащенном железом, сначала происходила реструктуризация в твердом состоянии, а при дальнейшем повышении температуры – частичное плавление.

После термических экспериментов стекла были исследованы методами РФА и РСМА для определения фазового и химического состава. Рентгеновское исследование отожженного образца стекла С-4 показало отсутствие существенного изменения структуры (рис. 1а). По данным РСМА не обнаружено каких-либо неоднородностей фазового и химического состава.

Иная картина наблюдалась для отожженного образца С-0. Образец представлен кристаллитами ортофосфата алюминия (предположительно, берлинита) в гомогенной фазе предположительно стекла. Размеры кристаллитов и их малое количество, не позволяют с точностью судить об их составе и кристаллической структуре (на дифрактограмме отсутствуют соответствующие отражения (рис. 1б)). На дифрактограмме присутствуют отражения фазы, идентифицированной как алюмофосфат натрия (NAP) состава  $Na_3Al_2(PO_4)_3$  нерасшифрованной структуры (база данных PDF, карточка 31-1265). Данная фаза по составу практически совпадает с исходным стеклом, однако результаты РСМА указывают на усиление неоднородности состава прежде всего в отношении алюминия и фосфора, что может быть связано с неравномерным захватом берлинита при анализе.

Наиболее выраженный эффект изменений обнаружен в отожженном стекле С-5, которое, по нашему мнению, могло изменить структуру в твердом состоянии. На такую перекристаллизацию указывают увеличившиеся интенсивности отражений на дифрак-

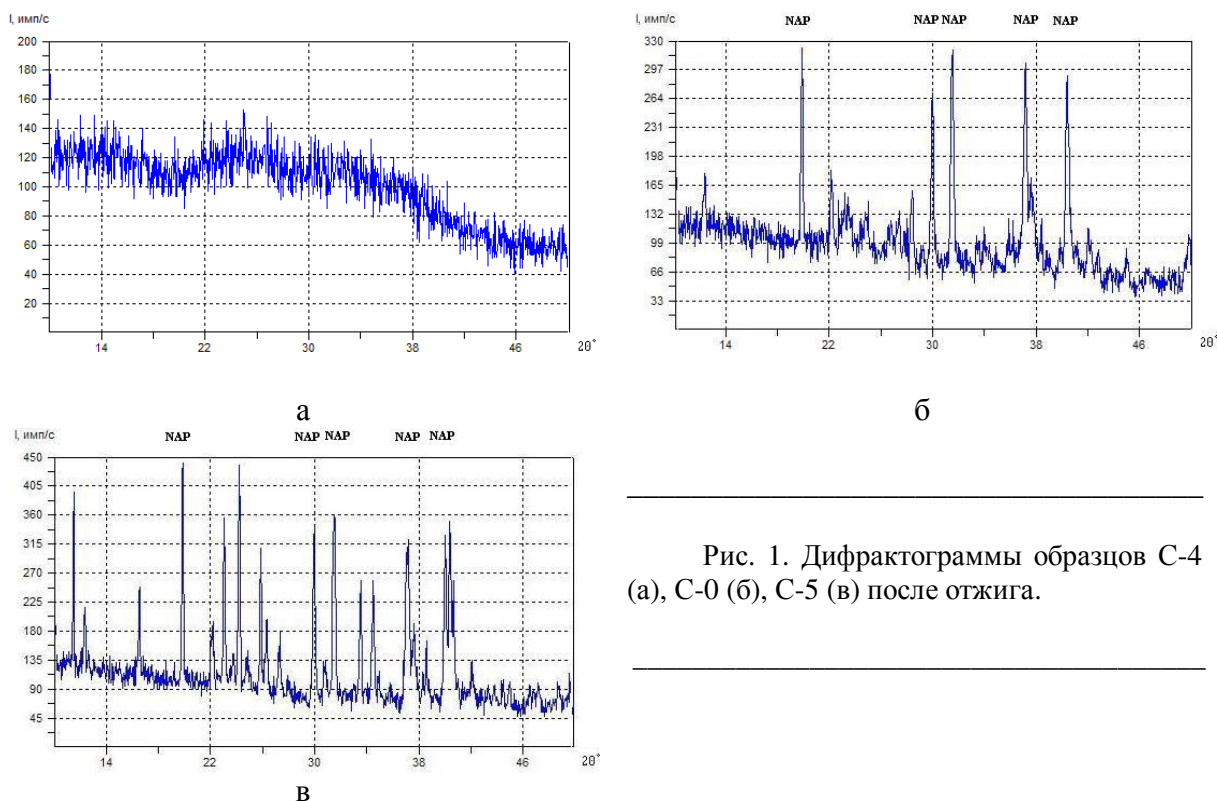


Рис. 1. Дифрактограммы образцов С-4 (а), С-0 (б), С-5 (в) после отжига.

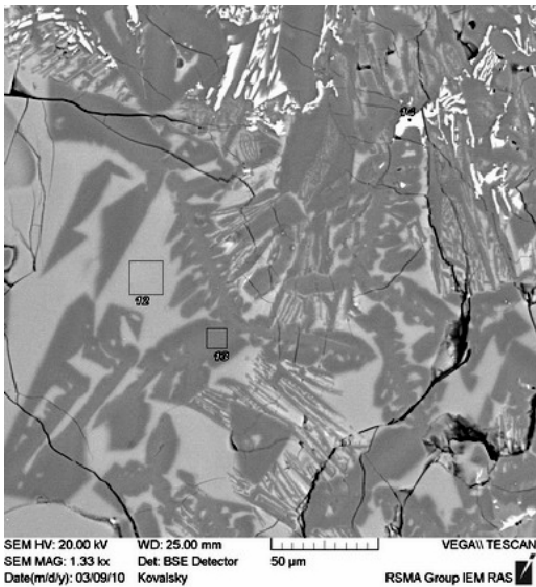


Рис. 2. Поверхность образца С-5 после отжига. Изображение получено в обратно рассеянных электронах.

тограмме (рис. 1в) и хорошо различимые по данным РСМА контрастные неоднородности состава образца на полированной поверхности (рис. 2), напоминающие структуры распада минеральных твердых растворов. Эти «структуры распада» образованы, по всей видимости, исходным стеклом и алюмофосфатом натрия (в данном случае с примесью железа), который идентифицируется на рентгенограмме. Вторая фаза, хорошо различимая на поверхности образца (рис. 1в), по данным РСМА идентифицирована как феррофосфат натрия (NFP), по составу близкий к  $\text{NaFePO}_4$ .

Для исследуемых образцов стекол проведено исследование методом ИК-спектроскопии. Спектры измерены при комнатной температуре на спектрофотометре Specord M80 с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Образцы диспергировали в матрице из плавленого  $\text{NaCl}$ . Количество образца в матрице составляло 1.5 % вес.

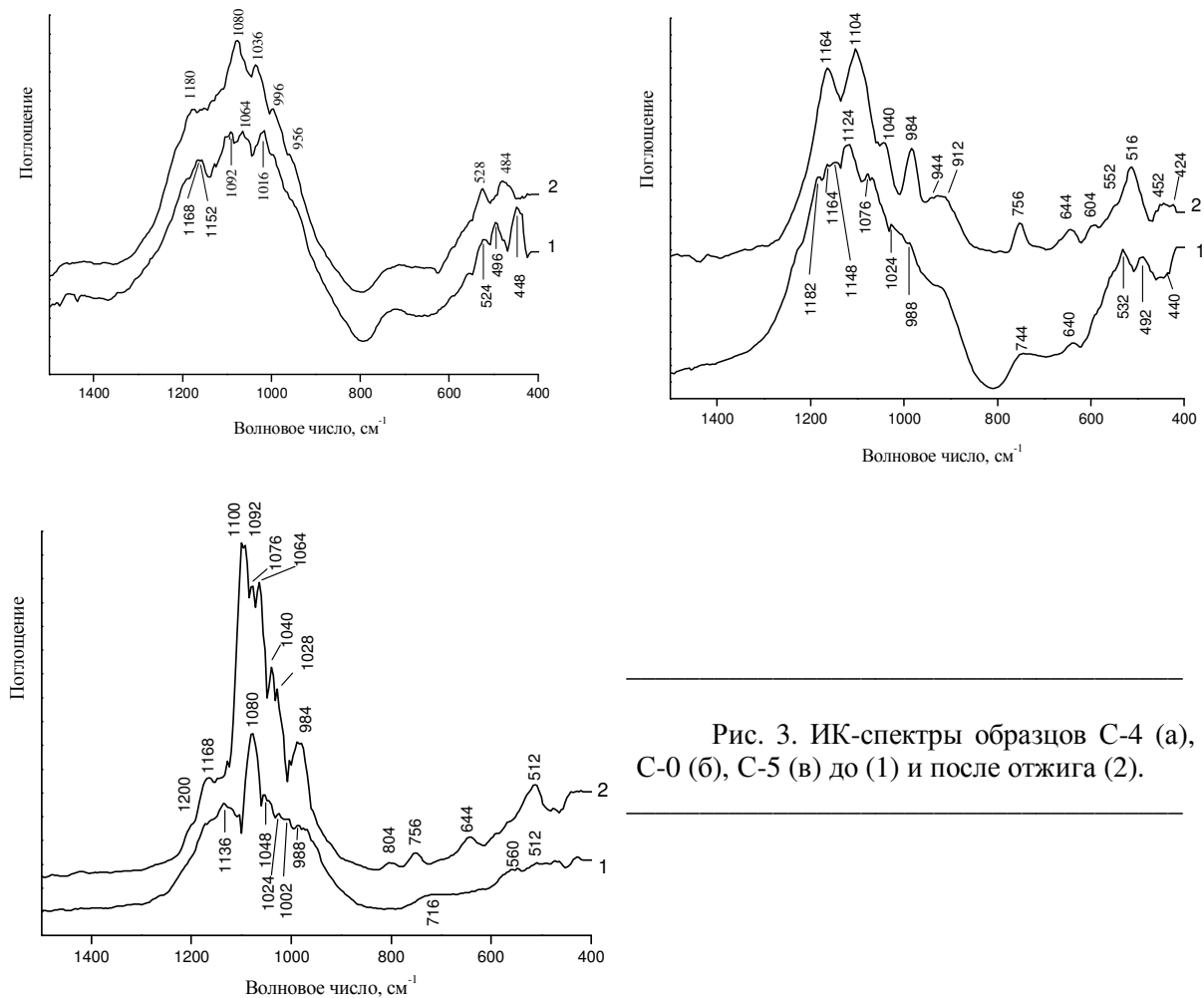


Рис. 3. ИК-спектры образцов С-4 (а), С-0 (б), С-5 (в) до (1) и после отжига (2).

В ИК спектрах исходных стекол наблюдаются сильные полосы поглощения в области  $1070\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными асимметричными колебаниями  $\nu_{as}$  связей P-O в ортофосфатных тетраэдрах  $[\text{PO}_4]$ . Сильные полосы в интервале  $900\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  могут быть суперпозицией валентных асимметричных колебаний  $\nu_{as}$  мостиковых связей P-O-Al и симметричных колебаний  $\nu_s$  связей P-O. Слабые полосы  $640\text{--}750\text{ см}^{-1}$  обусловлены наложением полос колебаний  $\nu_{as}$  связей Al-O в группах  $[\text{AlO}_4]$  и  $\nu_s$  связей P-O-Al. Полоса поглощения симметричных валентных колебаний  $\nu_s$  связей Al-O в диапазоне  $600\text{--}630\text{ см}^{-1}$  не проявлена. Полосы поглощения в диапазоне  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям групп  $[\text{PO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$  и связей P-O-Al. В ИК спектрах поглощения стекол С-0 и С-5 после отжига наблюдается усиление полос, обусловленных валентными колебаниями связей P-O-Al и Al-O. В переплавленном стекле С-4, напротив, отмечается усиление полос валентных колебаний связей P-O и ослабление полос колебаний мостиковых связей P-O-Al и связей Al-O в группах  $[\text{AlO}_4]$ . Таким образом, характер связей в исходных стеклах в процессе хранения при комнатной температуре уже претерпел некоторую структуризацию по сравнению со свежим стеклом, а для термически обработанных стекол эти изменения куда более радикальные, поскольку связаны с образованием кристаллических фаз.

На производстве все стекла после варки и розлива в контейнеры достаточно долго остывают. Таким образом, ситуация, при которой стекло будет находиться при температуре несколько сотен градусов в течение длительного времени, заложена технологически. Наши эксперименты показали, что это неизбежно приведет к изменению структуры стекла. Следовательно, все тесты по механической и химической устойчивости необходимо проводить не с закаленным метастабильным стеклом, а с отожженным материалом.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-05-90749-моб\_ст.*