

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ НА НАТРИЙ-АЛЮМОФOSФАТНОЙ ОСНОВЕ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. В. Стефановский, О. И. Стефановская, Д. В. Семенова

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Статья поступила в редакцию 6 февраля 2018 г.

Определены фазовый состав натрий-алюмофосфатных стекломатериалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов (лантана, церия, европия и гадолиния) и полученных закалкой или медленным охлаждением расплавов, структура и гидролитическая устойчивость стекол. Показано, что введение в стекла до ~ 5 масс. % оксидов лантанидов (Ln) не вызывает их кристаллизации при закалке (за исключением La-содержащего стекла) и не оказывает существенного влияния на их структуру и гидролитическую устойчивость. После отжига стекла на натрий-алюмофосфатной основе кристаллизуются с выделением алюмофосфатных, натрий-алюмофосфатных, РЗЭ- (монацита) и натрий-РЗЭ-фосфатных фаз.

Ключевые слова: *выщелачивание, гидролитическая устойчивость, инфракрасная спектроскопия, натрий-алюмофосфатное стекло, редкоземельные элементы, рентгенофазовый анализ.*

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ — лантан, лантаниды, иттрий) входят в состав ИК-прозрачных, УФ-поглощающих, радиационно-оптически-стойких, кислотно- и жаростойких стекол [1]. РЗЭ от La до Gd являются продуктами деления урана и присутствуют в отработанном ядерном топливе (ОЯТ) в количестве около 11 кг на 1 т ОЯТ. В результате экстракционной переработки ОЯТ после выделения урана и плутония РЗЭ переходят в высокоактивные отходы (ВАО) (там же, вследствие β -распада ^{90}Sr , накапливаются ^{90}Y и ^{90}Zr) и их суммарное содержание в ВАО от переработки ОЯТ может достигать ~ 50 масс. %, а в стекле, полученном из этих ВАО — до ~10 масс. % [2]. Полагают, что ионы RE^{3+} в основном играют роль модификаторов сетки, располагаясь в ее пустотах, но могут и встраиваться в нее. При более высоких концентрациях оксиды РЗЭ образуют кристаллические фазы. Ионы RE^{4+} , главным образом Ce^{4+} , имеют низкую растворимость и также выделяются в составе кристаллических фаз [3].

В настоящей работе проведено систематическое изучение поведения оксидов РЗЭ — La, Ce, Eu и Gd (Ce и Gd также рассматриваются, соответственно, как имитаторы Pu и Am и Cm) в натрий-алюмофосфатном стекле (НАФ) состава, примерно соответствующего базовому, применяемому при остекловывании ВАО в ПО «Маяк» [3].

Экспериментальная часть

Нами изучалось влияние оксидов РЗЭ на структуру НАФ стекла состава (мол. %) 40 Na_2O , 20 Al_2O_3 , 40 P_2O_5 (1). В состав стекла (1) сверх 100 масс. % вводили 1 г Ce_2O_3 (2), 1 г La_2O_3 + 4 г Ce_2O_3 (3) и по 5 г CeO_2 (4), Eu_2O_3 (5), EuO (6) и Gd_2O_3 (7) (табл. 1). Стекла синтезировали из NaPO_3 и оксидов Al, Fe(III) и РЗЭ в кварцевых тиглях в печи сопротивления по режиму, типичному для получения фосфатных стекол [4] при максимальной температуре 1300 °С с выдержкой 30 мин. Часть каждого расплава выливали

Таблица 1. Расчетные составы НАФ стекол (масс.%)

Образец	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	RE ₂ O ₃	REO _n
1	24,3	20,0	55,7	-	-
2	24,1	19,8	55,1	1,0 (La)	-
3	23,2	19,0	55,1	1,0 (La)+3,8(Ce)	-
4	23,2	19,0	53,0	-	4,8 (CeO ₂)
5	23,2	19,0	53,0	4,8 (Eu)	-
6	23,2	19,0	53,0	-	4,8 (EuO)
7	23,2	19,0	53,0	4,8 (Gd)	-

на металлический лист, остальное охлаждали в отключенной печи по режиму, соответствующему охлаждению стекла в центре 200-литровой канистры на установке остеклования в ПО «Маяк» ВАО [5].

Полученные образцы изучали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ЕМРУРЕАН (CuK α-излучение с никелевым фильтром) и Фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии (ФПИК) на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige 21 (прессовали порошки стекол в таблетки с KBr). Гидролитическую устойчивость стекол определяли по методике РСТ-А/МСС-3 [6]: образцы стекол измельчали, выделяли фракцию порошка с размерами частиц 0,071–0,125 мм, помещали в тefлоновые емкости, заливали бидистиллированной водой и выдерживали при (90±2) °С в течение 7 сут. Элементный состав растворов после выщелачивания определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAP 6500. Нормированный выход элемента NR_i (г/л) рассчитывали как [7]:

$$NR_i = C_i/F_i,$$

где C_i — масса элемента «i» в растворе (г/л), F_i — фракция элемента «i» в стекле (г/г_{стекла}).

Результаты и их обсуждение

Все образцы, полученные закалкой расплавов, были рентгеноаморфны. После отжига образцы НАФ стекол частично закристаллизовались с выделением фазы фосфотридимита. В образце 1, не содержащем оксидов РЗЭ, присутствовали следы фазы с параметрами, примерно соответствующими соединению β-Na₆Al₃(P₂O₇)₃ [8], в образцах 3, 4 и 5 — примесь фазы со структурой монацита (рис. 1 и табл. 2).

ИК спектры стекол состоят из полос 3200–3600 см⁻¹ и 1630–1660 см⁻¹, относящихся к валентным и деформационным колебаниям в молекулах структурно-связанной и абсорбированной воды, широких интенсивных полос в диапазонах 800–1400 см⁻¹ и ниже 600 см⁻¹, небольшой по интенсивности полосы при 700–800 см⁻¹, а также плеча около 600 см⁻¹, которые вызваны

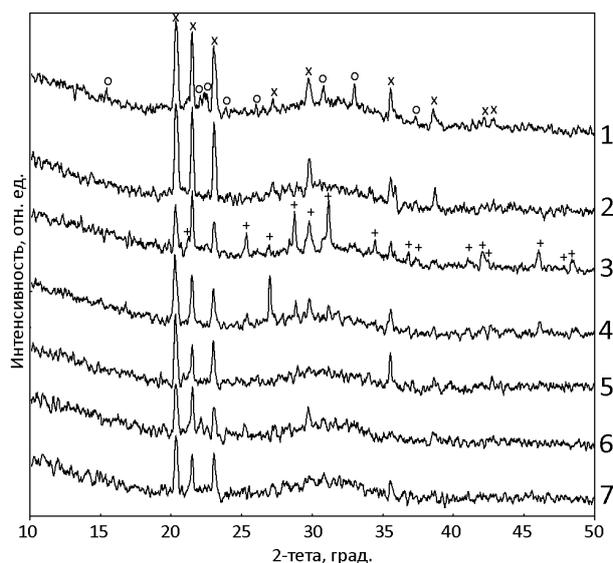


Рис. 1. Рентген-дифрактограммы продуктов, полученных при медленном охлаждении (отжиге) расплавов: × – фосфотридимит, о – β-Na₆Al₃(P₂O₇)₃, + – монацит

Таблица 2. Фазы, выделяющиеся при отжиге исследуемых стекол

Образец	RE ⁿ⁺	Фазы
1	-	AlPO ₄ (PT) > стекло (G) > β-Na ₆ Al ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (NAP)
2	Ce ³⁺	AlPO ₄ (PT) > стекло (G)
3	La ³⁺ , Ce ³⁺	AlPO ₄ (PT) > (La,Ce)PO ₄ ≈ стекло (G)
4	Ce ⁴⁺	AlPO ₄ (PT) > (Ce)PO ₄ ≈ стекло (G)
5	Eu ³⁺	AlPO ₄ (PT) > EuPO ₄ ≈ стекло (G)
6	Eu ²⁺	AlPO ₄ (PT) ≈ стекло (G)
7	Gd ³⁺	AlPO ₄ (PT) ≈ стекло (G)

* предполагаемый заряд ионов, вводившихся в составе соответствующих соединений.

валентными и деформационными колебаниями в алюмофосфорнокислородной сетке стекол.

Наиболее интенсивная полоса 800–1400 см⁻¹ представляет собой наложение нескольких перекрывающихся полос (рис. 2) асимметричных (ν_{as}) и симметричных (ν_s 1000–1100 см⁻¹) валентных колебаний связей О–Р–О в пирофосфатных P₂O₇⁴⁻ (1150–1200 и 1000–1100 см⁻¹) и ортофосфатных PO₄³⁻ (1000–1100 и 950–1000 см⁻¹) группах, а также мостиков Р–О–Аl. Полосы 900–950 см⁻¹ и 700–750 см⁻¹ соответствуют ν_{as} и ν_s колебаниям мостиковых связей Р–О–Р в пирофосфатных группах [9,10]. В полосе 700–750 см⁻¹ вносят вклад колебания связей О–Аl–О в алюмокислородных тетраэдрах AlO₄, а плечо около 600 см⁻¹ можно приписать колебаниям связей в пирамидах AlO₅ (рис. 2) [11]. Ниже 600 см⁻¹ локализованы деформационные колебания в фосфорно-кислородных группах, а также колебания связей в октаэдрах AlO₆ [10, 11].

Введение оксидов РЗЭ в стекло базового состава приводит к незначительным изменениям

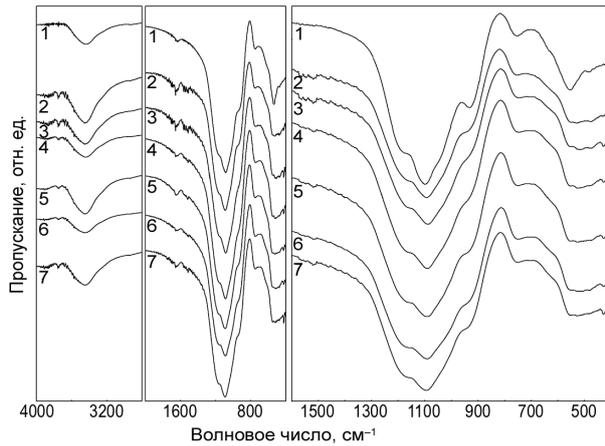


Рис.2. ИК-спектры алюмофосфатных стекол с РЗЭ (1-7 – см. текст)

вида спектров (рис. 2) и, следовательно, структуры стекла. В основном они касаются некоторого снижения интенсивности полосы $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и менее заметного — полосы $700\text{--}750\text{ см}^{-1}$, перераспределения интенсивностей полос $1000\text{--}1100$ и $1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ в пользу первой, а также усиления поглощения в диапазоне $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

Указанные изменения наиболее проявлены в спектрах стекол, содержащих La/Ce (3) и Ce (4), и их можно объяснить деполимеризующим действием ионов РЗЭ на структурную сетку фосфатного стекла, в результате чего доля изолированных орто-групп PO_4 в структуре стекла возрастает, а пиро-групп — убывает. Соответственно, уменьшается и интенсивность полос мостиковых связей P–O–P. Кроме того, повышается доля алюминия в октаэдрическом кислородном окружении относительно других алюмоокислородных групп.

Определение нормированных выходов (табл. 3) и скоростей выщелачивания (рис. 3) элементов по методике РСТ из стекол, полученных закалкой расплавов показало, что с учетом погрешности измерений НАФ стекла имеют близкие значения по Na, P и РЗЭ (табл. 3). Нормированные выходы и скорости выщелачивания Na из всех стекол являются наиболее высокими, а Gd, который рассматривается как имитатор Am(III) и Cm(III), — самыми низкими (табл. 3 и рис. 3).

Нормированный выход Na ($1,14\text{--}4,91\text{ г/л}$) — в 4–6 раз ниже значений, установленных Агентством по охране окружающей среды США ($13,78\text{ г/л}$ [7]). Для P и Al нормированные значения не установлены, но данные можно сравнить с величинами для Si ($4,04\text{ г/л}$) и В ($18,11\text{ г/л}$) как основного и дополнительного стеклообразователей в боросиликатных стеклах. Они, соответственно, в 1,3–4 раза ($0,70\text{--}3,95\text{ г/л}$) и 12–45 раз ($0,40\text{--}1,47\text{ г/л}$) ниже, чем нормированные значения для Si и В [7]. Нормированные выходы макрокомпонентов из НАФ стекол также примерно соответствуют таковым из НАФ стекол, представляющих собой остеклованные отходы Хэнфордской площадки (США) [12].

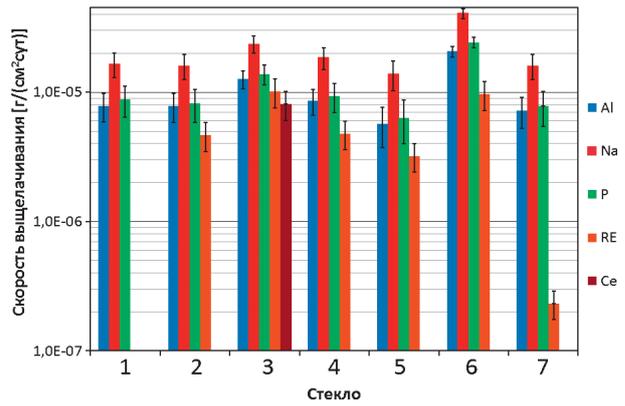


Рис. 3. Скорости выщелачивания элементов из НАФ стекол с добавками оксидов РЗЭ, полученных закалкой расплавов

Таблица 3. Нормированные выходы (г/л) элементов по методике РСТ из НАФ стекол, полученных закалкой расплавов на металлическом листе

Стекло	Номер	Al	Na	P	РЗЭ
НАФ	1	0,59	2,11	1,51	-
	2	0,57	2,02	1,40	0,03 (La)
	3	0,90	2,88	2,27	0,23 (La); 0,05 (Ce)
	4	0,61	2,23	1,51	0,13 (Ce)
	5	0,40	1,66	1,04	0,09 (Eu)
	6	1,47	4,91	3,95	0,29 (Eu)
	7	0,51	1,93	1,27	0,01 (Gd)
Hanford MS26AZ102 LAW ¹ [12]	ЛПС ³	0,47-0,50	1,35-1,60	0,69-0,74	Не определяли
	КПДН ⁴	0,44-0,74	1,28-1,94	0,63-1,05	«-»
	ИПХТ ⁵	0,54-0,71	1,39-1,70	0,60-0,84	«-»
ЛНБС ²	ЕА [7]	-	13,78	4,04 (Si)	Не нормировано

¹ остеклованный имитатор отходов Хэнфордской площадки;

² литий-натрий-алюмо-железо-боросиликатное стекло;

³ лабораторная печь сопротивления, кварцевые тигли;

⁴ керамический плавитель Джоулева нагрева (электрическая ванная печь);

⁵ индукционный плавитель — холодный тигель.

Выводы

1. Добавление до ~ 5 масс. % оксидов РЗЭ (La, Ce, Eu, Gd) в натрий-алюмофосфатное (НАФ) стекло не приводит к их кристаллизации при закалке, но способствует частичной кристаллизации при медленном охлаждении (отжиге) с выделением фосфотридимита и примесного монацита в НАФ стеклах.

2. По данным ИК-спектроскопии малые добавки оксидов РЗЭ существенно не влияют на строение анионного мотива сетки стекла.

3. В натрий-алюмофосфатных стеклах с РЗЭ La, Ce, Eu и Gd присутствуют в трехвалентной форме и, так же как и основные компоненты стекла (Na, Al, P), имеют низкие значения скорости

выщелачивания — 10^{-7} – 10^{-6} г/(см²·сут), что делает их перспективными материалами для иммобилизации ВАО, содержащих РЗЭ и минорные актиниды.

Работа выполнена по Госзаданию № 01201355851 для ИФХЭ РАН и Программе Президиума РАН № 1.8П.

Литература

1. Properties, Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibers, D. Hewak (ed.), Stevenage, UK, 1998.
2. Crum J. V., Vienna J. D. Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII. Ceram. Trans. 2008. V. 207. P. 3–8.
3. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А. А. Вашмана и А. С. Полякова. — М., ЦНИИАтоминформ, 1997. — 172 с.
4. Б. Н. Литвин, В. А. Маслобоев. Редкоземельные фосфаты. — Л.: Наука, 1989. — 208 с.
5. S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, M. B. Remizov, P. V. Kozlov, E. A. Belanova, R. A. Makarovskiy, B. F. Myasoe-dov. Sodium-Aluminum-Iron Phosphate Glasses As Legacy High Level Waste Forms // Progr. Nucl. Energy. 2017. V. 94. P. 229–234.
6. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94. ASTM, Philadelphia, PA, 1994.
7. C. M. Jantzen, N. E. Bibler, D. C. Beam. Characterization of the Defense Waste Processing Facility (DWPF) Environmental Assessment (EA) Glass Standard Reference Material. WSRC-TR-92-346, 1992.
8. V. V. Gusarov, G. A. Mikirticheva, V. I. Shitova, L. Yu. Grabovenko, S. K. Kuchaeva, Glass Phys. Chem. 2002, V. 28, P. 309–317.
9. S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, S. E. Vinokurov, S. S. Danilov, B. F. Myasoe-dov, Radiochemistry. 2015, V. 57, P. 348–355.
10. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатьев. Колебательные спектры сложных окислов. — Л.: Наука, 1973. — 296 с.
11. В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. Силикатные расплавы. — М.: Наука, 2005. — 357 с.
12. D. E. Day, R. K. Brow, C. S. Ray, C.-W. Kim, S. T. Reis, J. D. Vienna, D. Peeler, F. C. Johnson, E. K. Hansen, G. Sevigini, N. Soelberg, I. L. Pegg, H. Gan. Iron Phosphate Glass for Vit-rifying Hanford AZ102 LAW in Joule Heated and Cold Crucible Induction Melters // WM2012 Conf. Feb. 26 — March 1, 2012, Phoenix, AZ, USA (2012) 12240.

Информация об авторах

Стефановский Сергей Владимирович, доктор химических наук, заведующий лабораторией, ИФХЭ РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, 31, кор. 4), e-mail: serge.stefanovsky@yandex.ru.

Стефановская Ольга Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИФХЭ РАН, (119071, Москва, Ленинский пр-т, 31, кор. 4), e-mail: olga-stef@yandex.ru.

Семенова Дарья Вячеславна, старший лаборант-исследователь, ИФХЭ РАН, (119071, Москва, Ленинский пр-т, 31, кор. 4), e-mail: dashka271293@mail.ru.

Библиографическое описание статьи

Стефановский С. В., Стефановская О. И., Семенова Д. В. Фазовый состав и структура стекломатериалов на натрий-алюмофосфатной основе, содержащих оксиды редкоземельных элементов // Радиоактивные отходы. — 2018. — № 1 (2). — С. 97–101.

PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF GLASSY MATERIALS ON SODIUM ALUMINOPHOSPHATE BASIS CONTAINING RARE EARTH OXIDES

S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, D. I. Semenova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

Article received 6 February 2018

The phase composition of sodium-aluminum-phosphate glasses containing rare earth (RE = lanthanum, cerium, europium, and gadolinium) oxides produced by melt quenching and slow cooling, the structure and hydrolytic durability of glasses were determined. Incorporation of up to ~5 wt. % RE oxides does not cause their devitrification

during the quenching (with the exception of La-containing glass) and has no significant effect on their structure and hydrolytic stability. After annealing the glasses on the sodium-aluminophosphate basis are subject to devitrification with segregation of sodium-aluminophosphate, RE- (monazite) and sodium RE-phosphate phases.

Keywords: hydrolytic durability, infrared spectroscopy, leaching, rare earth elements, sodium-aluminophosphate glass, X-ray diffraction.

References

1. Properties, Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibers, D. Hewak (ed.), Stevenage, UK, 1998.
2. J. V. Crum, J. D. Vienna, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII. Ceram. Trans. 2008. V. 207. P. 3-8.
3. Fosfatnye stekla s radioaktivnymi otdodami, pod red. A. A. Vashmana i A. S. Polyakova, M. CNIIAtominform, 1997. 172 c. (In Russian).
4. B. N. Litvin, V. A. Masloboev. Redkozemel'nye fosfaty. L.: Nauka, 1989. 208 s. (In Russian).
5. S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, M. B. Remizov, P. V. Kozlov, E. A. Belanova, R. A. Makarovskiy, B. F. Myasoedov. Sodium-Aluminum-Iron Phosphate Glasses As Legacy High Level Waste Forms // Progr. Nucl. Energy. 2017. V.94. P. 229–234.
6. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94. ASTM, Philadelphia, PA. 1994.
7. C. M. Jantzen, N. E. Bibler, D. C. Beam. Characterization of the Defense Waste Processing Facility (DWPF) Environmental Assessment (EA) Glass Standard Reference Material. WSRC-TR-92-346, 1992.
8. V. V. Gusarov, G. A. Mikirticheva, V. I. Shitova, L. Yu. Grabovenko, S. K. Kuchaeva, Glass Phys. Chem. 2002. V. 28. P. 309-317.
9. S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, S. E. Vinokurov, S. S. Danilov, B. F. Myasoedov, Radiochemistry. 2015. V. 57. P. 348-355.
10. A. N. Lazarev, A. P. Mirgorodskiy, I. S. Ignat'ev. Kolebatel'nye spektry slozhnykh okislov. L.: Nauka, 1973. 296 s. (In Russian).
11. V. N. Anfilogov, V. N. Bykov, A. A. Osipov. Silikatnye rasplavy. M.: Nauka, 2005. 357 s. (In Russian).
12. D. E. Day, R. K. Brow, C. S. Ray, C.-W. Kim, S. T. Reis, J. D. Vienna, D. Peeler, F. C. Johnson, E. K. Hansen, G. Sevigni, N. Soelberg, I. L. Pegg, H. Gan. Iron Phosphate Glass for Vitriifying Hanford AZ102 LAW in Joule Heated and Cold Crucible Induction Melters // WM2012 Conf. Feb. 26 – March 1, 2012, Phoenix, AZ, USA (2012) 12240.

Information about the authors

Stefanovsky Sergej Vladivirovich, Dr. Chem. Sci., Director of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, (31-4, Leninskii prosp., Moscow, Russia, 119071), e-mail: serge.stefanovsky@yandex.ru.

Stefanovskaya Olga Ivanovna, Cand. Chem. Sci., senior scientist, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31-4, Leninskii prosp., Moscow, Russia, 119071), e-mail: olga-stef@yandex.ru.

Semenova Darya Vyacheslavna, senior technician, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31-4, Leninskii prosp., Moscow, Russia, 119071), e-mail: dashka271293@mail.ru.

Bibliographic description

Stefanovsky S. V., Stefanovskaya O. I., Semenova D. V. Phase Composition and Structure of Glassy Materials on Sodium Aluminophosphate Basis Containing Rare Earth Oxides. Radioactive Waste, 2018, no 1 (2), pp. 97–101 (In Russian).