

文章编号: 1000-324X(2005)04-0842-09

Cr₂O₃ 对高放核废料磷酸盐玻璃固化体的影响

黄文昆¹, 周 萑¹, Day Delbert E², Ray Chandra S²

(1. 同济大学材料学院, 上海 200092; 2. University of Missouri-Rolla, Rolla, MO 65409, USA)

摘 要: 在含高放核废料的玻璃固化体中添加了不同含量的 Cr₂O₃, 以考察其对玻璃固化体的结构和性质的影响. 对添加 Cr₂O₃ 的玻璃固化体进行了各种方法(溶出速率法, 蒸汽水化侵蚀和试样坚固性法)的化学稳定性的测试. 测试结果表明, Cr₂O₃ 的引入不会对玻璃固化体的化学稳定性产生不良的影响. 与此相反, Cr₂O₃ 能抑制各种离子自玻璃固化体中沥析出来, 改善玻璃固化体的化学耐蚀性. XRD 内标法测定, Cr₂O₃ 在铁磷酸盐玻璃中的溶解度可达 4.1%, 是其在硼硅酸盐玻璃的 3 倍. FTIR 和 DTA 的结果表明, 不同含量的 Cr₂O₃ 的引入, 不会对玻璃固化体的网络结构造成显著的变化. Mossbauer 谱表明, Fe²⁺/Fe³⁺ 的比值随着 Cr₂O₃ 的含量的增加而增大, 说明 Cr 离子和 Fe 离子在玻璃熔制过程中发生氧化还原反应, 形成的 Cr⁺⁶ 有利于提高玻璃固化体的化学耐蚀性.

关 键 词: 铁磷玻璃; 氧化铬; 核废料处理; 化学稳定性

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

据认为铁磷(iron phosphate, IP)玻璃具有很好的化学耐蚀性^[1,2], 它可以用作固化体放核废料(HLW)的载体一种选择, 该玻璃被加到 HLW 中, 与核废料一起在高温被熔化成玻璃液, 然后与废料一起淬冷成化学稳定性优良的玻璃体, 深埋到地下, 达到永久性地处理这些核废料的目的. 在许多国家中, IP 玻璃在这方面已得到广泛地应用^[3,4]. 在一定程度上, IP 玻璃比硼硅酸盐玻璃能更经济地更适宜于固化某些类型的核废料, 特别是那些含有大量磷酸盐、氧化铁、氧化铬和其他一些重金属氧化物的核废料, 诸如含有 Bi₂O₃、La₂O₃、U₃O₈ 核废料. 通常这些氧化物在硼硅酸盐玻璃中的溶解度很低, 这种有限的溶解度就使玻璃固化体的体积十分庞大, 增加了处理核废料的成本. 近来, Huang 等人^[5]报道了 IP 玻璃可以容纳高达 70~75wt%(以下所有的 %, 均指 wt%) 来自于美国华盛顿州汉福市的 HLW, 该玻璃固化体有十分优良的化学耐蚀性. 然而, 迄今为止尚无关于 Cr₂O₃ 对磷酸盐玻璃性质影响的报道, 特别是 Cr₂O₃ 对磷酸盐玻璃化学耐蚀性影响的报道, 而且也未见有关 Cr₂O₃ 在磷酸盐玻璃溶解度的报道. 由于固化体化学耐蚀性和氧化物在固化体中的溶解度是处理核废料的重要指标, 因此 Cr₂O₃ 在玻璃中的溶解度和对玻璃化学耐蚀性的影响, 就成了决定玻璃固化体进入实用程度的关键因素. 有报道称^[6], 如果所有储存在美国华盛顿州汉福市

收稿日期: 2004-05-28, 收到修改稿日期: 2004-08-05

基金项目: 美国国家能源部环境保护署资助 (DOE DE-FG07-96ER45618)

作者简介: 黄文昆 (1944-), 男, 硕士, 教授. E-mail: mail.tongji.edu.cn

的 HLW 均用碱铝硼硅酸盐 (AABS) 玻璃来处理时, 即使 Cr_2O_3 在 AABS 玻璃中的溶解度从 0.5 提高到 1.0, 那么玻璃固化体的体积也只能从 12110 减少到 9720 m^3 . 由此可见, Cr_2O_3 的溶解度对处理核废料十分重要. 在本研究中, 将以化学耐蚀性的高低来判断 Cr_2O_3 是否构成决定玻璃固化体的实用化的阻碍因素, 同时确定在合理的熔化温度和熔化时间内, Cr_2O_3 在磷酸盐玻璃固化体的最大的溶解度和 Cr_2O_3 对磷酸盐玻璃固化体的化学和物理性质的影响.

2 实验

2.1 玻璃的熔制

含有 70% 核废料的玻璃固化体 (标记为 IP70W) 的模拟组成来自参考文献 [5], 由表 1 给出. 在本研究中, 将玻璃固化体 IP70W 用作基础玻璃, 为了研究 Cr_2O_3 对玻璃固化体性质的影响, 把不同含量 (2%、4%、6%、8%) 的 Cr_2O_3 加到 IP70W 中, 并将其组成标记为 IP70W+xCr ($x=2, 4, 6, 8$). 这些组成氧化物是由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Bi_2O_3 、 CaF_2 、 Na_2CrO_4 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 UO_2 和 ZrO_2 等化合物得到相应的氧化物.

表 1 掺不同 Cr_2O_3 量的 (间隔为 2wt%) 试样的组成(wt%)

Table 1 Composition (wt%) of the IP70W sample (100%) doped with different amount of Cr_2O_3 (at 2% interval)

Sample	Al_2O_3	Bi_2O_3	CaF_2	Cr_2O_3	Fe_2O_3	La_2O_3	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	U_3O_8	ZrO_2
Waste	21	3	3	4	9	1	26	5	16	9	3
IP70W	14.7	2.1	2.1	2.8	6.3	0.7	18.2	33.5	11.2	6.3	2.1
IP70W+2Cr	14.4	2.1	2.1	4.7	6.2	0.7	17.8	32.7	10.9	6.2	2.1
IP70W+4Cr	14.1	2.0	2.0	6.5	6.1	0.7	17.5	32.2	10.8	6.1	2.0
IP70W+6Cr	13.8	2.0	2.0	8.3	5.9	0.7	17.2	31.6	10.6	5.9	2.0
IP70W+8Cr	13.6	2.0	2.0	10.0	5.8	0.7	16.8	31.0	10.4	5.8	2.0

配合料置于粘土坩埚, 在 1250°C 熔制 2h, 将玻璃液浇铸成 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的块体, 于 $520 \sim 540^\circ\text{C}$ 退火 4 h, 供测定性质用, 并对试样作 X 射线衍射分析 (XRD, 日本理学电机公司, D/MAX-3A), 以鉴别退火后的试样是否析晶.

2.2 热处理

设想掺有 Cr_2O_3 的玻璃固化体永久地深埋在地底下, 不可避免地会经受过地质的热效应和核衰变所产生的热量的影响. 由于玻璃固化体的析晶温度比较低, 这些持续不断的热源, 会使玻璃固化体析晶. 因此在研究中, 将玻璃试样在 650°C 下作 48h 析晶处理, 对这些析晶后的试样也作化学耐蚀性的测定.

2.3 XRD

2.3.1 物相分析

所有退火的玻璃试样粉碎成 $<45\mu\text{m}$ 的粉末, 在 X 射线衍射分析 (XRD, 日本理学电机公司, D/MAX-3A) 上作粉末 XRD 分析, 鉴定在退火的试样中是否存在晶体, 见图 1.

2.3.2 Cr_2O_3 晶相含量

由物相分析可以发现, 在玻璃试样中 Cr_2O_3 晶体衍射峰的强度随 Cr_2O_3 的掺入量的增加而增强. 为了测定在试样中 Cr_2O_3 晶体的析出量, 用内标法测出各玻璃试样中 Cr_2O_3 晶体的含量, 如图 2 所示. 然后与各玻璃试样设计组成中的 Cr_2O_3 总含量作比较, 两者的差值, 即为各玻璃试样的 Cr_2O_3 在玻璃相中的溶解度.

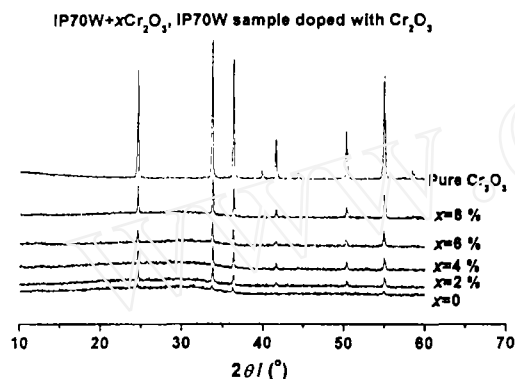


图 1 不同 Cr_2O_3 含量的退火试样的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns for annealed samples with different Cr_2O_3 contents

A small amount of crystalline Cr_2O_3 crystallized in all samples

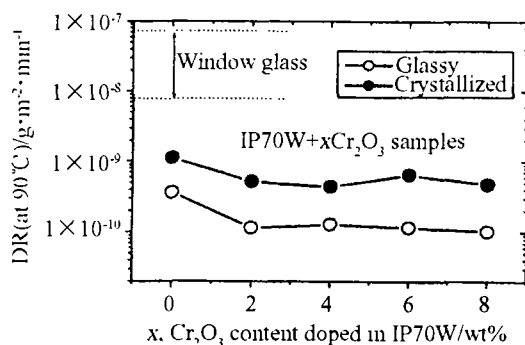


图 3 退火后的玻璃试样和析晶后的试样在 90°C 的去离子水中 128 天后的溶出速率

Fig. 3 Dissolution rate (DR) for glassy (annealed) and crystallized IP70W+xCr samples measured in DIW at 90°C for 128 days

2.4.3 PCT

按照美国材料测试标准协会的 ASTM-1285-94 的标准^[9], 对 IP70W 和 IP70W+8Cr 的析晶前后的试样作试样坚固度测试. 取 1.5g 试样颗粒 ($d = 75 \sim 150\mu\text{m}$) 置于 15mL DIW 中, 经 90°C 侵蚀 7 天后, 测定侵蚀液中浸出的各种离子的浓度和总的质量溶出量如表 2 所示.

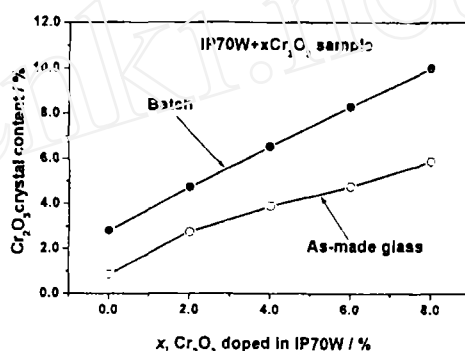


图 2 用内标法计算的试样中存在的 Cr_2O_3 的含量
Fig. 2 Amount of crystallized Cr_2O_3 in as-made glass calculated from the internal standard method
The amount of Cr_2O_3 presented in the starting batch is shown for comparison

2.4 化学耐蚀性

在研究中用三种方法测定玻璃固化体的化学耐蚀性: 溶出速率法 (DR)^[7], 蒸汽水化侵蚀法 (VHT)^[8], 试样坚固性法 (PCT).

2.4.1 DR

测定析晶前后的块状试样在 90°C 的去离子水 (DIW) 中 128 天后的单位面积的失重速率 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) 见图 3.

2.4.2 VHT

对加工成 $1.0\text{cm}\times 1.0\text{cm}\times 0.15\text{cm}$ (总表面积 $251\sim 268\text{mm}^2$) 块状的析晶前后的 IP70W+8Cr 试样作 VHT 试验. 在盛有 0.25mL DIW 的高压容器中, 经 200°C 蒸汽水化侵蚀 7 天后, 观察表面层被蒸汽水化侵蚀的厚度, 计算成被侵蚀的重量.

表 2 经 PCT 试验后从 IP70W+8Cr 和 IP70W 玻璃试样 (G) 以及析晶试样 (X) 沥析出的元素的浓度, 由 ICP-ES 分析测得. 表中最后一行是各试样沥析出的总重量数

Table 2 Concentration of ions found in the leachate, by ICP-ES analysis, after PCT for IP70W+8Cr and IP70W glassy (G) deliberately crystallized (X) samples and their total mass release

Element	Concentration/ppm			
	IP70W+8Cr		IP70W*	
	G	X	G	X
Al	20.6	19.9	40.1	31.2
Bi	<0.1	0.2	<0.1	0.2
Ca	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr	<0.1	<0.1	0.5	<0.1
Fe	<0.1	0.11	0.1	0.2
Na	98	72.7	132	130.3
P	45.1	33.6	71	55.1
Si	24.0	22.4	22.5	32.8
U	0.2	1.32	0.2	1.84
Total mass release/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	1.07	0.91	1.32	1.34

*: From reference 5

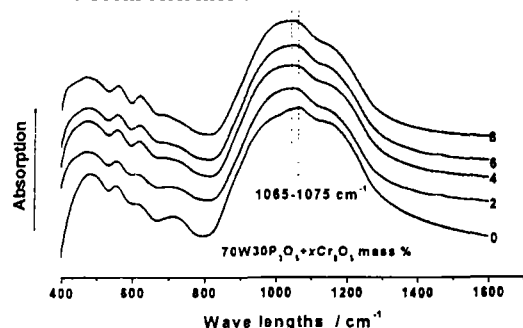


图 4 掺以不同 Cr_2O_3 含量试样的红外光谱. 吸收带 $1065\sim 1075\text{cm}^{-1}$ 归属于 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 基团中 O-P 键的反对称振动

Fig. 4 FTIR spectra for glassy IP70W samples doped with different Cr_2O_3 content, the absorption bend, $1065\sim 1075\text{cm}^{-1}$ is assigned to the anti-symmetric vibration of O-P bond in a $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ group

2.5 其它性质的测定

用 KBr 法测定五个玻璃试样在 $400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 之间的红外吸收图谱 (1760X, Perkin Elmer

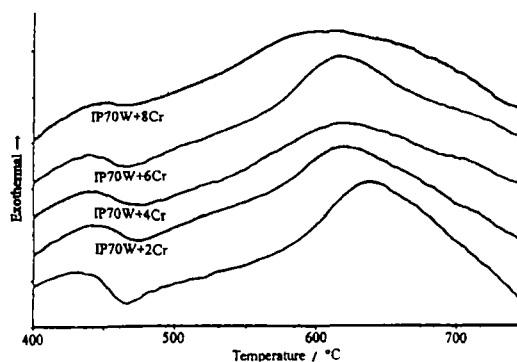


图 5 掺以不同 Cr_2O_3 含量的 40mg 试样在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热速度时的差热曲线

Fig. 5 DTA curves at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate for 40mg glassy IP70W sample doped with different Cr_2O_3 contents

Corporation,CT,USA),其谱的背景以 KBr 谱来校正,如图 4 所示.

用差热分析仪 (DTA-7,Pekin-Elmer Corporation,CT,USA),以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度测出五种玻璃试样的差热曲线,如图 5 所示,在曲线上无明显的析晶放热峰,但是曲线的上凸部分可以认为是放热所引起的.

以水为悬浮介质,用阿基米德法测定五种玻璃试样的密度,其测定值如图 6 所示.

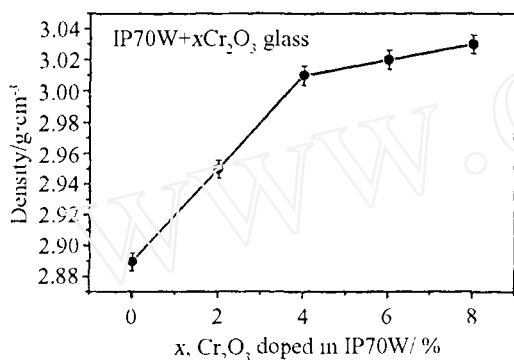


图 6 掺以不同 Cr_2O_3 含量的试样密度

Fig. 6 Density for IP70W sample doped with different Cr_2O_3 contents

用热膨胀仪 (Crtonic600,Orten Ceramic Foundation,OH,USA),以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热速度,测定试样在 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间的热膨胀系数(和它们相应的膨胀软化温度 T_g ,测量结果如图 7 所示.

五种玻璃试样的穆斯堡尔谱 (ASA600 穆斯堡尔谱仪),用来计算各玻璃试样中的 Fe^{2+} 与 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 的浓度之比,穆斯堡尔谱仪是以铈质钴 -57 作为发射源,用 α -铁箔来校正谱线.玻璃试样的颗粒尺寸 $< 45\mu\text{m}$,吸收的速度为 $100\sim 120\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,最后穆斯堡尔谱用最少 8 个润层的顺磁双极来拟合,拟合差率 < 0.003 .详细测试方法见参考文献 [10].

3 结果和讨论

3.1 Cr_2O_3 溶解度

在本研究中,玻璃中的 Cr_2O_3 来源于化学试剂 Na_2CrO_4 ,它的熔点为 792°C ,因此,配合料在 1250°C 熔制成熔体时, Cr 会以离子状态溶解于液态之中, $\text{Li}^{[1]}$ 用 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (其熔点达 2330°C) 作原料熔制玻璃时,在 1200°C 熔制时也没发现在熔体中有 Cr_2O_3 存在.因此,在本实验的熔制过程中, Cr_2O_3 的离子状态完全溶解在熔体之中.但是,当熔体淬冷时, Cr_2O_3 在熔体中的溶解度降低, Cr_2O_3 达到过饱和后就开始析出,如图 1 所示.在这些玻璃试样中均存在少量的 Cr_2O_3 晶体,而且随着玻璃设计组成中 Cr_2O_3 含量增加,析出的 Cr_2O_3 晶体增加.但是,另一方面熔体的粘度越大,质点迁移过程受到阻碍,析出 Cr_2O_3 的量就减少.图 2 所示的 XRD 定量计算,用内标法测出的五个试样中 Cr_2O_3 的析出量分别为 0.85%、2.73%、3.89%、4.76% 和 5.87%,比较它们在试样中 Cr_2O_3 总的含量,此 5 个试样中玻璃相所溶解的 Cr_2O_3 分别为 1.95%、1.97%、2.61%、3.54%、4.13%,它们的溶解度随着 Cr_2O_3 含量的增加而增加.有报道称 Cr_2O_3 在 AABS 玻璃的溶解度仅为 1%^[12],所以 IP 玻璃比 AABS 玻璃更适宜于固化含有 Cr_2O_3 核废料.

3.2 化学耐蚀性

3.2.1 DR

图 3 显示各个析晶前后试样在 90°C 的 DIW 中于 128 天的溶解速率,这些试样的溶解速率均低于普通玻璃.这是由于在它们的原子组成中, $\text{O}/(\text{Si}+\text{P})$ 之比是 3.89. O/P 比在 3.4~3.9 时,它们具有焦磷酸盐的结构,有优良的化学稳定性^[1].在这些玻璃试样中,它们

的结构应该属于焦磷酸盐的结构, 会有较好的化学稳定性. 图 4 显示了各个玻璃试样的红外光谱, 虽然 Cr_2O_3 含量增加, 但是它们的红外振动曲线几乎相同, 在 1065cm^{-1} 处都有一个强振动峰, 属于 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{-4}$ 基团末端 P-O-P 的对称伸缩峰^[13]. 这些试样的红外振动峰也证实了它们具有焦磷酸盐的结构. 在这种结构中, 极化作用很强的 Cr^{3+} 离子位于网络中的间隙, 它们连接分离的 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{-4}$, 因此能提高化学稳定性. 虽然在玻璃试样中, 存在一定量的析晶了的且游离在玻璃体外的 Cr_2O_3 , 但是 Cr_2O_3 在 DIW 中是不溶的, 所以这些玻璃试样同样有较好的化学稳定性, 在 90°C 的 DIW 中其 DR 数值位于 $10^{-3} \sim 10^{-10}\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间.

这些玻璃试样在热力学上也是十分稳定的, 图 5 显示了各个玻璃试样的差热曲线, 转变点温度大致相同. 同时也存在难以辨别的析晶峰 (在 630°C 附近有不明显的突起), 放热峰的 ΔT 仅 0.2°C (40mg 试样). 因此, 在作玻璃试样的析晶处理时, 处理温度为 650°C , 时间长达 48h.

3.2.2 VHT

在化学耐蚀性研究中, 选择了 Cr_2O_3 含量最高的一组, 即 IP70W+8 Cr 这组试样, 研究了其耐蚀性, 若它的耐蚀性好, Cr_2O_3 含量较少的试样的耐蚀性必然也好. 因此对 IP70W+8 Cr 组成的玻璃析晶前后块体, 利用蒸汽水化侵蚀法进行耐蚀性的测定. 经 200°C 的水蒸气水化侵蚀 7 天后被切割的断面的形貌几乎看不出有被侵蚀的痕迹, 即使在光学显微镜的观察下, 也测量不出被侵蚀的厚度. 因此, 只能通过测定试样被侵蚀前后的重量差来确定被侵蚀量, 侵蚀后的试样增重为 $9 \sim 10 \times 10^{-5}\text{g}$, 单位侵蚀量为 $0.05 \sim 0.06\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 比碱硼铝酸盐玻璃 LAW-A33 和 LD6-5412 的 140 和 $196\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 少得多^[14]. 由此看出, Cr_2O_3 的掺入并未对 IP 玻璃产生不良的影响.

3.2.3 PCT

对 100~200 目 IP70W 和 IP70W+8 Cr 试样在玻璃析晶前后用坚固法测试的结果列于表 2 和 3 中. 侵蚀前的 DIW pH 值为 5.9, 侵蚀后, 浸液的 pH 升高到 8.9~9.3. 从表 2 中可看出, 经侵蚀后, 由 ICP-ES 检出 IP70W+8 Cr 试样沥析出的 Na、Al、P 离子浓度小于 IP70W 试样相应的沥析浓度, 表明在玻璃中掺入 Cr_2O_3 后能改善磷酸盐玻璃的化学稳定性. 计算在 7 天中自试样沥出的各个离子的标准浓度和所有离子沥出的总和, 列于表 2 的最后一行, 对于 IP70W 和 IP70W+8 Cr 它们分别是 1.3 和 $1.0\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 这些数值与在 DR 中以 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 作单位时相当.

3.3 其他性质

3.3.1 比重

IP 玻璃的密度随 Cr_2O_3 含量的增加而增加, 如图 6 所示. 由于 Cr^{3+} 位于玻璃网络结构的间隙, Cr^{3+} 含量的增加并没有改变网络的结构, 没有增加网络的体积, 其结果与 FTIR 的结果相呼应. 此外, 玻璃固化体密度增加, 有利于减小核废料固化体的体积.

3.3.2 T_g 和 α

由膨胀仪所获得的玻璃的转变温度 T_g 和热膨胀系数 α 随掺入 Cr_2O_3 含量变化规律由图 7 给出. T_g 是玻璃的特有性质, 与其结构有关, 正如图 4 所示, 五个试样的 FTIR 谱基本相似, 因此它们的结构相近, 理所当然, 它们的 T_g 在测量误差范围内几乎相同. 相类似的现象在图 5 的 DTA 谱上也可看出, 此五个试样与由热分析得到的 T_g 十分相近. α 决定于

网络结构的键强和网络紧密的程度, 由于结构相近, 它们的键强无明显的变化, 但是随着网络间隙中 Cr_2O_3 的浓度增加, 网络充填紧密, 受热后容易膨胀, 所以随着掺入 Cr_2O_3 含量增加到 8%, α 从 $129 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 增加到 $143 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

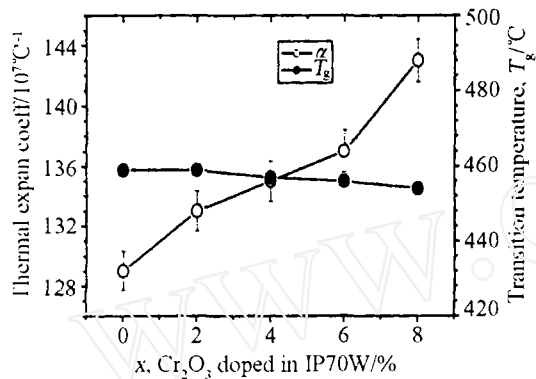


图 7 掺不同 Cr_2O_3 量的试样的转变温度 T_g 和热膨胀系数 α

Fig. 7 Transition temperature T_g and thermal expansion coefficient, α , for glassy IP70W sample doped with different amount of Cr_2O_3

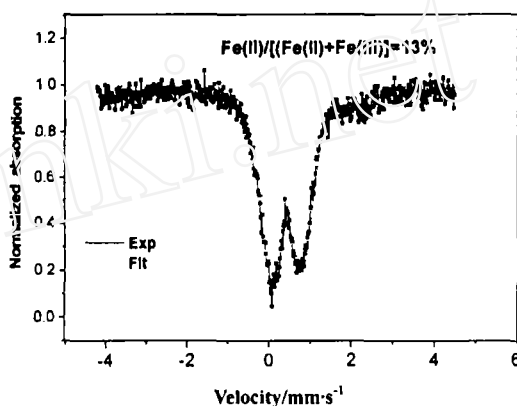


图 8 退火后的 IP70W+8Cr 试样在室温下的穆斯堡尔谱

Fig. 8 Mossbauer spectrum measured at room temperature for annealed IP70W+8Cr sample

3.3.3 Mossbauer谱

所有五个试样的 Mossbauer 谱极为相似, 因此图 8 仅列出 IP70W+8 Cr 试样在 23°C 时所记录的 Mossbauer 谱. 此五个试样铁元素的同质异能位移 (IS) 和四极分裂 (QS) 参数已列在表 3 中, 并由此计算出在试样中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的比值. 由此表可见, 随着 Cr_2O_3 掺入量的增加, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 间的比值在逐渐增加, 这意味着在 Fe 离子与 Cr 离子之间或多或少地存在着氧化还原反应, 在整个熔化过程中, Fe^{3+} 被 Cr^{3+} 离子还原成 Fe^{2+} , 在固化体中可能会有少量的 Cr 离子以六价状态存在.

表 3 掺不同 Cr_2O_3 量的试样在室温下测得的穆斯堡尔谱的参数

Table 3 Room temperature Mossbauer spectra parameters for IP70W doped with different amount of Cr_2O_3

Sample	IS		QS		% Fe(II) fraction
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
IP70W	0.95	0.41	2.16	0.89	7
IP70W+2Cr	1.12	0.39	2.24	0.81	8
IP70W+4Cr	1.08	0.42	2/30	0.77	10
IP70W+6Cr	1.08	0.40	2.24	0.78	9
IP70W+8Cr	1.10	0.40	2.25	0.75	13

4 结论

在 IP70W 的固化体中添加 Cr_2O_3 达 8% 时, 它仍能在 1250°C 和 2h 的熔制条件下, 得到

均质的玻璃, 尽管在淬冷时, 有 Cr_2O_3 晶体析出, 但他们仍有 4.1% 的 Cr_2O_3 存在于玻璃相中. 随着设计组成中的 Cr_2O_3 含量的增加, 溶解在玻璃相中的 Cr_2O_3 的溶解度也增加. IP 玻璃溶解 Cr_2O_3 的量, 至少是 AABS 玻璃的 3 倍. 这些玻璃固化体和特意将其析晶了的固化体在 90°C 的去离子水中, 经 128 天侵蚀, 它们溶出量 $< 10^{-9}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$, 化学耐蚀性优于普通窗玻璃; 在 200°C 的 VHT 的测试表明, 这些固化体无明显地被侵蚀的迹象. PCT 的测试表明, 在 IP70W 固化体中添加 Cr_2O_3 能抑制其他离子自固化体中溶出. 能改善固化体的化学稳定性, 使之能符合美国 DOE 对于核废料的排放要求. FTIR 的结果表明, 在 IP70W 的固化体中添加 Cr_2O_3 不会显著地改变玻璃网络的结构, 因此它们的转变温度也不随 Cr_2O_3 含量的增加而变化. Mossbauer 谱表明, 随着 Cr_2O_3 含量的增加, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比例稍有增加, 说明 Fe^{3+} 与 Cr^{3+} 之间可能会有氧化还原反应, 在 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 的同时, Cr^{3+} 会被氧化. 因此, 在固化体中可能会有 Cr^{6+} 存在, 也会近一步提高固化体的化学稳定性.

参考文献

- [1] Day D E, Wu Z, Ray C S, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **241**: 1-12.
- [2] Yu X, Day D E. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **215**: 21-31.
- [3] Troole A Y. EPR of Fe^{3+} and Cr^{3+} ions in NZP ceramics. In: Ed. by Wronkiewicz D J ed. Mat. Res. Symp. Proc. 556, Warrendale, PA, (USA) Materials Research Society, 1999. 99-106.
- [4] Fujihara H. Low temperature vitrification of radio-iodine using $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glass system. In: Ed. by Wronkiewicz D J ed. Mat. Res. Symp. Proc. 556, Warrendale, PA, (USA) Materials Research Society, 1999. 375-382.
- [5] Huang W, Kim C, Day D E and Ray C S. Solubility of high chrome nuclear waste in iron phosphate Gglasses. In: Sundaram S K, Spearing D R, Vienna J D ed. Ceramic Transaction. 143, Westerville OH, (USA) American Ceramic Society, 2003. 347-354.
- [6] Perez J M, Peeler Jr, Bickford D K, *et al.* High-Level Waste Melter Study Report, PNNL-13582, July, 2001. 119.
- [7] Yu X, Day D E. Effect of raw materials on the redox state of iron and properties of iron phosphate glasses. In: Gong F ed. Proc. 17th ICG, 2, Beijing (China) International Academic Publishers, 1995. 45-51.
- [8] PNNL Technical Document: VHT Procedure, GDL-VHT Rev. 1, PNNL, Richland, WA, 2000.
- [9] ASTM The Product Consistency Test, 1997. C1285-1297.
- [10] Karabulut M, Marasinghe G K, Ray C S, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **249(2-3)**: 1060-116.
- [11] Li H, Hrma P, Langowski M H, *et al.* Vitrification and chemical durability of simulated high-level nuclear waste glasses with high concentration of Cr_2O_3 and Al_2O_3 . In: Ed. by Jain V and Peeler D, ed. Ceramic Transaction 72, Westerville, OH (USA) The American Ceramic Society, 1996. 299-306.
- [12] Kirkbride R A. TWRS-OUT, HNF-SD-WM-SP-012, Rev.2, CH2M Hill Hanford Group, Inc., Richland Washington, 2000. 26.
- [13] Karmakar B, Kundu P, Dwivedi R N. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **209**: 209-226.
- [14] Jiricka A, Vienna J D, Hrma P, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2001 **292**: 25-43.

Effect of Cr_2O_3 on the HLW Iron Phosphate Glass Wasteforms

HUANG Wen-Hai¹, ZHOU Nai¹, DAY Delbert E², RAY Chandra S²

(1. School of Materials Science & Engineering, Tongji University Shanghai 200092, China; 2. University of Missouri-Rolla, Rolla MO 65409 USA)

Abstract: The chemical durability, and structure of iron phosphate glasses containing 70wt% of a simulated high level nuclear waste (HLW), doped with different amounts of Cr_2O_3 were investigated. All of these iron phosphate glassy and crystallized wasteforms possess an outstanding chemical durability as measured by their small dissolution rate ($10^{-9}\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$) in deionized water at 90°C for 128 days, their low normalized mass release as determined by the Product Consistency Test (PCT) and a barely measurable corrosion rate of $<0.1\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ after 7 days at 200°C by the Vapor Hydration Test (VHT) can meet all current DOE requirements for chemical durability. The PCT results show that the Cr_2O_3 doping into IP70W samples can suppress the element release from both the glassy and crystallized samples and improve the chemical durability. The solubility limit for Cr_2O_3 in the iron phosphate melts estimated at 4.1 wt %, is at least 3 times larger than that for borosilicate glasses. The results from FTIR and DTA show that the structure of IP glass wasteforms has no significant changes when Cr_2O_3 doped into IP70W samples. Mossbauer spectra show that there is a redox reaction between Fe and Cr ions during the melting process and that the ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ increases with the increase of Cr_2O_3 amount in the compositions. These Cr^{6+} ions formed can improve the chemical durability of the glass wasteforms.

Key words iron phosphate glass; chrome oxide; nuclear waste treatment; chemical durability measurement