
СУБЛИКВИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В МАЛОГЛИНОЗЕМИСТОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ И ОСТЕКЛОВАНИЕ РАО

© 2019 г. К. В. Мартынов^{1, *}, А. Н. Некрасов², А. Р. Котельников²,
А. А. Ширяев¹, С. В. Стефановский¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

²Институт экспериментальной минералогии РАН,
Россия, 142432, Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 4

*e-mail: mark0s@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2017 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

Изучены процессы образования кристаллических фаз при охлаждении $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ расплавов, полученных в корундовых тиглях при температуре 1100°C и атмосферном давлении из предварительно приготовленных стекол, близких к составам, используемым для иммобилизации высокоактивных РАО (радиоактивных отходов). Показано, что при медленном понижении температуры кристаллизация сопровождается изменением ликвидусных составов расплавов, приводящим к их превращению в стекла с составами, в некоторых случаях сильно отличающимися от первоначальных. Предложена новая топология диаграммы плавкости малоглиноземистой части трехкомпонентной системы, а также определены составы расплавов и оценены температуры ключевых для промышленной технологии фазовых равновесий. Образование кристаллических фаз при медленном остывании $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ расплавов следует учитывать при остекловывании реальных РАО.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, фосфатное стекло, диаграмма плавкости, перитектическая реакция, кристаллизация расплава, ликвидусный состав

DOI: 10.1134/S0132665119020094

ВВЕДЕНИЕ

Замыкающей стадией ядерного топливного цикла является захоронение отвержденных радиоактивных отходов (РАО) высокой удельной активности в глубоких геологических формациях [1]. К настоящему времени единственной промышленной технологией отверждения высокоактивных РАО в РФ является их переработка в натрий-алюмофосфатное стекло в производственном объединении (ПО) “Маяк”. Состав, структура и свойства фосфатных стекол определяются не только составом расплава и температурой в плавильной печи, но и режимом охлаждения после слива расплава в емкости для его затвердения в стекло [2].

Известные работы по изучению системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ и натрий-алюмофосфатного стекла как метастабильной фазы, образующейся при охлаждении расплава, посвящены решению важных, в том числе практических, задач: изучению равновесной кристаллизации расплавов в краевых двухкомпонентных сечениях и отдельных внутренних псевдобинарных сечениях трехкомпонентной системы [3–5], определению области стеклообразования в системе [2, 6–8], изучению структуры и свойств

стекло [9–19], выбору составов стекол для иммобилизации РАО [2, 8, 20–30]. Однако работ, посвященных влиянию режима охлаждения натрий-алюмофосфатных расплавов на кристаллизацию и фазовый состав продуктов этого процесса, немного [31, 32]. Остается неясной топология тройной фазовой диаграммы, а значит – направление изменения состава расплавов при понижении температуры в процессе равновесной или близкой к равновесной кристаллизации, пока вязкость расплава не препятствует образованию кристаллических фаз, а расплав не превращается в стекло [31, 33].

Скорость охлаждения расплава легко регулируется в лабораторных условиях, и для получения гомогенного стекла без кристаллических включений ее делают максимально быстрой (метод закалки). Снижение скорости охлаждения расплавов может приводить к их частичной или даже полной кристаллизации. Из электропечи прямого электрического нагрева ЭП-500 ПО “Маяк” слив фосфатного расплава с температурой 850°C производят в канистры емкостью 200 л [34]. Оценка теплового режима остывания канистр с расплавом показала, что центральные части остывают до температуры 400°C, ниже которой уже не происходит каких-либо фазовых превращений в стеклообразующей системе, примерно за 13 часов со средней скоростью 30°C/ч [31]. Моделирование этого процесса подтвердило, что частичная кристаллизация расплава действительно происходит, а состав стекла сильно отличается от первоначального состава расплава. При этом устойчивость к выщелачиванию для полученного стеклокристаллического материала была существенно ниже, чем для гомогенного стекла того же валового состава [31, 32].

Таким образом, кристаллизация фосфатных расплавов при медленном остывании в производственных условиях вполне реальна и может иметь следствием серьезное ухудшение качества получаемых материалов. Однако состав, структура и свойства продуктов кристаллизации, в том числе стекла, образующегося из остаточного расплава, также как направление и глубина развития этого процесса, остаются мало изученными. Целью настоящего исследования было найти ответы на эти вопросы методом изучения фазовых превращений в модельной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ в области от регламентного состава стекломатриц РАО ($\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 40 : 20 : 40$ мол. %) до малоглиноземистых составов, в сторону которых смещается ликвидусный расплав при кристаллизации.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного экспериментального метода для изучения фазовых превращений при кристаллизации расплавов были выбраны политермические эксперименты с медленным охлаждением расплавов до полного затвердевания в кристаллические фазы и стекло и последующим изучением фазового и элементного составов полученных материалов при комнатной температуре. Такой выбор связан с тем, что этот метод, с одной стороны, позволяет рационально спланировать необходимое количество экспериментов для получения достаточной информации о путях кристаллизации в интересующей нас области составов, с другой стороны, он моделирует процессы промышленного остекловывания РАО. Поскольку для трехкомпонентной системы диаграмма плавкости изображается в виде политермической проекции составов расплава, находящегося в равновесии с кристаллическими фазами, на треугольник составов, то для ее построения необходимо знать составы всех сосуществующих фаз, образовавшихся при остывании расплава. Таким образом, данных о составе продуктов политермической кристаллизации должно быть достаточно, чтобы отобразить возможные фазовые превращения.

Вместе с тем, для предсказания возможной кристаллизации нежелательной фазы при стекловарении и выбора температурного режима охлаждения, предотвращающего кристаллизацию, необходимо иметь представление о температуре тех или иных фазовых

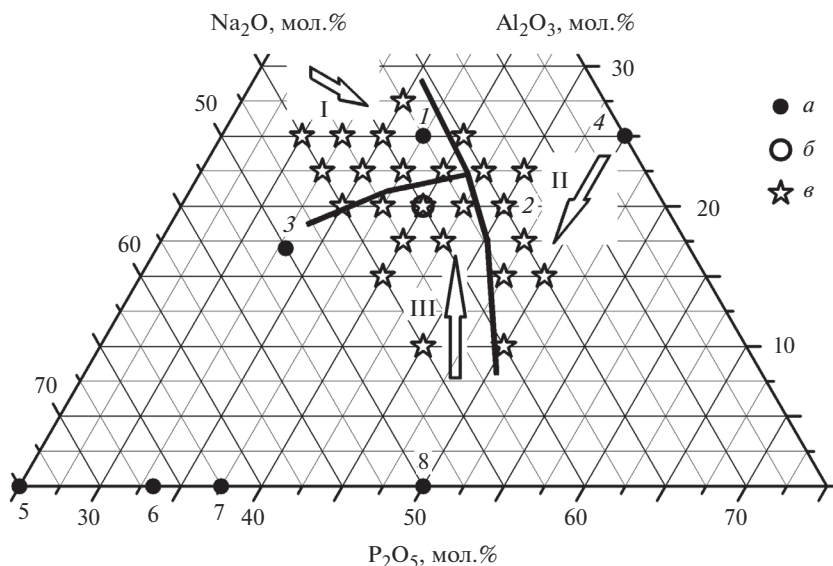


Рис. 1. Составы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$: *a* – кристаллических фаз (1 – $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, 2 – $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$, 3 – $\text{Na}_3\text{AlP}_2\text{O}_8$, 4 – NaAlP_2O_7 , 5 – Na_3PO_4 , 6 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 7 – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 8 – NaPO_3); *b* – стекломатрицы для РАО; *в* – расчетные составы расплавов.

равновесий. Для получения реперных результатов по температурам кристаллизации трехкомпонентных соединений в изучаемой системе были проведены отдельные поли-термические эксперименты с периодическим определением фазового состава системы в процессе охлаждения методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

Для всех экспериментов в качестве стартовых материалов были использованы предварительно приготовленные и изученные трехкомпонентные стекла, которые получали закалкой соответствующих высокотемпературных расплавов. Поскольку кроме функции подготовки стартовых материалов этот процесс также моделировал стекловарение и дал интересные результаты по существу исследования, его можно рассматривать как высокотемпературные изотермические закалочные эксперименты.

Таким образом, экспериментальную часть проводили в два этапа. На первом этапе шихту, общей массой до 10 г, составленную из твердых реагентов NaPO_3 , NaNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, плавил в корундовых (Al_2O_3) тиглях объемом 5–10 см³ в печи с SiC-нагревателями и программно-управляемым температурным режимом при 1200°C и атмосферном давлении в течение 3 ч. После этого расплавы (табл. 1, рис. 1) сливали в графитовые изложницы, в которых происходила быстрая закалка. Второй этап экспериментов включал плавление приготовленных на первом этапе расплавов при 1100°C в течение одного часа и их последующее охлаждение со скоростью 100°C/ч до температуры 400°C, далее – самопроизвольно. Эксперименты с исследованием фазового состава материала в процессе остывания проводили в следующем режиме: после нагрева стекла до 1100°C (60°C/мин) и выдержки в течение 5 мин расплав охлаждался со скоростью 100°C/ч, а дифрактограммы снимались через каждые 100°C.

Предметом изучения являлся фазовый состав продуктов экспериментов и элементный состав стекол, в которые превращался остаточный расплав после выпадения кристаллических фаз при охлаждении исходного расплава. Полученные материалы ис-

Таблица 1. Расчетные составы (мол. %) расплавов, составы по анализу стекол, полученных при быстрой закалке от 1200°C, и наличие в образцах кристаллических фаз

№ шихты/стекла	Состав расплава по расчету			Состав стекла по анализу			Кристаллические фазы
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
C0/C0-1	40	20	40	38.2 ± 0.9	20.3 ± 0.5	41.6 ± 0.4	—
C1/C1-1	45	15	40	38.8 ± 0.6	21.3 ± 0.4	39.9 ± 0.3	—
C3/C3-1	35	20	45	40 ± 1	12.0 ± 0.7	48.5 ± 0.2	—
C4/C4-1	35	25	40	39 ± 1	15 ± 1	46.1 ± 0.6	—
C5/C5-1	40	25	35	37 ± 1	22 ± 1	40.7 ± 0.4	—
C6/C6-1	45	20	35	38.2 ± 0.6	22.6 ± 0.9	39.2 ± 0.5	—
C7/C7-1	40	17.5	42.5	34.7 ± 0.4	26.6 ± 0.3	38.7 ± 0.2	—
C8/C8-1	37.5	20	42.5	33.8 ± 0.8	25 ± 1	41.1 ± 0.9	—
C9/C9-1	37.5	22.5	40	38 ± 1	20.2 ± 0.7	42.1 ± 0.1	—
C10/C10-1	40	22.5	37.5	37.8 ± 0.4	22.4 ± 0.2	39.9 ± 0.2	—
C11/C11-1	42.5	20	37.5	36.8 ± 0.3	25.6 ± 0.2	37.5 ± 0.2	—
C12/C12-1	42.5	17.5	40	34.8 ± 0.2	28.9 ± 0.3	36.2 ± 0.2	—
C13/C13-1	35	15	50	37.9 ± 0.4	11.1 ± 0.2	51.0 ± 0.3	—
C14/C14-1	40	10	50	43.9 ± 0.7	7.3 ± 0.5	48.8 ± 0.3	AlPO ₄ + Al ₂ O ₃
C15/C15-1	45	10	45	41.3 ± 0.6	19.0 ± 0.4	39.69 ± 0.06	AlPO ₄
C16/C16-1	50	10	40	36.9 ± 0.4	25.7 ± 0.2	37.4 ± 0.3	-
C18/C18-1	45	25	30	39.7 ± 0.9	22 ± 1	37.9 ± 0.5	-
C20/C20-1	35	17.5	47.5	41 ± 2	12 ± 2	47.30 ± 0.5	AlPO ₄
C21/C21-1	32.5	22.5	45	39.7 ± 0.6	13.0 ± 0.2	47.3 ± 0.3	AlPO ₄
C22/C22-1	35	22.5	42.5	46.7 ± 0.4	9.7 ± 0.2	43.6 ± 0.3	AlPO ₄
C23/C23-1	42.5	22.5	35	41.0 ± 0.4	20.9 ± 0.2	38.1 ± 0.2	-
C24/C24-1	37.5	27.5	35	38.9 ± 0.5	22.0 ± 0.2	39.2 ± 0.2	-
C27/C27-1	37.5	15	47.5	45 ± 2	10 ± 1	44.9 ± 0.4	AlPO ₄
C28/C28-1	45	22.5	32.5	40.0 ± 0.4	24.9 ± 0.2	35.2 ± 0.2	-
C29/C29-1	42.5	25	32.5	40.5 ± 0.6	22.6 ± 0.4	36.8 ± 0.3	-

следовали ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН методом рентгеновской дифракции (CuK_α-излучение, Ni фильтр) на дифрактометре Empyrean (Panalytical) при комнатной температуре или в высокотемпературной печи НТК1200N (Anton Paar). Элементные составы стекол и кристаллических фаз были определены методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II ХМУ с детекторами вторичных и обратно-рассеянных электронов и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

1 этап – синтез исходных стекол. Элементные составы стекол, полученных в результате быстрой закалки расплавов, различным образом смещались относительно запланированных составов по синтезу (табл. 1) в направлениях, схематично показанных стрелками на рис. 1. Составы полученных стекол показаны на рис. 2. Из расплавов, составы которых по синтезу лежали в поле I на рис. 1, получились прозрачные стекла практически того же состава (рис. 2, составы в). Из расплавов с составами по синтезу,

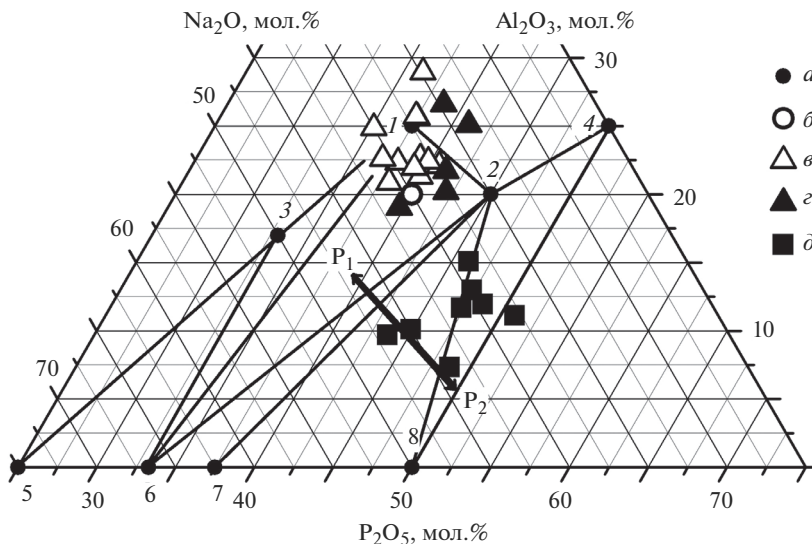


Рис. 2. Составы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$: *a* – кристаллических фаз (см. рис.1); *б* – стекломатрицы РАО; стекло, полученных при быстрой закалке расплавов от 1200°C ; *в* – прозрачные стекла; *г* – непрозрачные (белые) материалы; *д* – стекла с кристаллами AlPO_4 (Р-кristобалит); P_1-P_2 – положение участка перитектического равновесия $\text{AlPO}_4 + \text{L}$ (расплав) = $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$.

лежащими в поле III, получились непрозрачные стекла, обогащенные Al_2O_3 , без видимых на СЭМ-изображениях кристаллических фаз (рис. 2, составы *г*). При этом наблюдалась сильная коррозия тиглей из-за растворения корунда в расплавах. Из расплавов с составами по синтезу, лежащими в поле II, образовались стекла с кристаллами AlPO_4 , имеющими по результатам рентгенодифракционного анализа структуру кристобалита. Кристаллы Р-кристобалита, благодаря гравитационной дифференциации, накапливались в донной части тиглей. Составы расплавов и образовавшихся из них стекол (рис. 2, составы *д*) смешались в область, обедненную AlPO_4 , вплоть до перитектики $\text{AlPO}_4 + \text{L}$ (расплав) = $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$, показанной на рис. 2 линией P_1-P_2 , ограничивая ее “сверху”.

2 этап – плавление стекол и их медленное охлаждение. Результаты изучения продуктов опытов второго (основного) этапа экспериментов показали следующие особенности кристаллизации расплавов при их медленном охлаждении (рис. 3, табл. 2). Расплавы составов *в* на рис. 2 или образовывали прозрачные стекла (составы *в* на рис. 3), или имела место незначительная кристаллизация, выражавшаяся в потере прозрачности и появлении полосчатой структуры (рис. 4*а*) без видимых обособленных фаз (составы *г* на рис. 3). Кристаллизация расплавов состава *г* (рис. 2) выражалась в появлении обособленных зерен AlPO_4 (рис. 4*б*). Ликвидусный состав остаточных расплавов и образовавшихся из них стекол немного смещался в сторону Na_2O (составы *д* на рис. 3). Все эти стекла, даже в случае частичной кристаллизации AlPO_4 , имели составы, близкие к стекломатрицам для РАО. Объясняется это высокой вязкостью богатых Al_2O_3 расплавов, которая препятствует кристаллизации даже при высокой температуре. В результате их составы при понижении температуры далеко не доходят до перитектики P_1-P_2 (рис. 3).

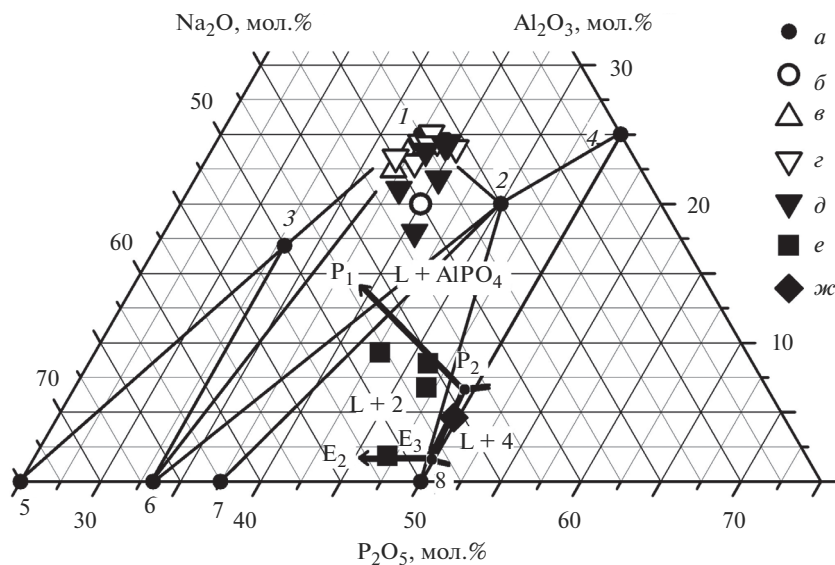


Рис. 3. Составы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$: *a* – кристаллических фаз (см. рис.1); *б* – стекломатрицы РАО, а также стекло, полученных при охлаждении расплавов от 1100°C со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$; *в* – кристаллизации нет, стекла прозрачные; *г* – слабая кристаллизация, фаза не идентифицирована; *д* – кристаллизация AlPO_4 ; *е* – кристаллизация $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32} + \text{AlPO}_4$; *ж* – кристаллизация $\text{NaAlP}_2\text{O}_7 + \text{AlPO}_4$. E_2 и E_3 – четырехфазные эвтектики. P_1 и P_2 – четырехфазные перитектики.

Расплавы, полученные из обедненных Al_2O_3 стекол (*д* на рис. 2), гораздо менее вязкие и легко кристаллизовались с образованием сначала AlPO_4 (Р-кristобалита и Р-тридимита), а при достижении ликвидусным составом перитектики P_1-P_2 – тройных фосфатов: $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$ (рис. 4*в* и рис. 5) и NaAlP_2O_7 (рис. 4*г*). Ликвидусные составы остаточных расплавов, дающих при остывании стекло, лежат в полях кристаллизации этих фосфатов: $L + 2$, вплоть до котектики E_2-E_3 (*е* на рис. 3), ограничивая перитектику P_1-P_2 “снизу”, и $L + 4$ (*ж* на рис. 3). Составы *е* и *ж* на рис. 3 разделяет котектика P_2-E_3 .

Изменение состава материалов от расплава расчетного состава до состава стекол в продуктах обоих этапов экспериментов, а также кристаллические фазы, образовавшиеся из расплавов, схематично показаны на рис. 6. Там же имеются ссылки на рисунки с СЭМ-изображениями и дифрактограммой образцов, и показано, какие ассоциации разделяют трехфазные равновесия, отраженные соответствующими линиями на диаграммах.

Для того чтобы оценить температуры кристаллизации тройных фосфатов, на дифрактометре с высокотемпературным нагревателем образца был проведен эксперимент с периодической съемкой дифрактограмм в процессе охлаждения расплава стекла С13-1, имеющего состав: $38\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 51\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %), из которого ранее был получен образец С13-2, показанный на рис. 4*г* и состоящий из кристаллов NaAlP_2O_7 и AlPO_4 со стеклом состава *ж* (рис. 3). Исходное стекло было гомогенным и имело самое высокое содержание P_2O_5 из всех приготовленных образцов.

В интервале температур $900-700^\circ\text{C}$ в образце из кристаллических фаз присутствовал преимущественно Р-кristобалит (AlPO_4) и очень небольшое количество Р-тридимита (AlPO_4) (рис. 7). При температуре 600°C появились берлинит (AlPO_4) и тройной

Таблица 2. Составы по анализу (мол. %) стекол, полученных при охлаждении расплавов от 1100°C со скоростью 100°C/ч, и наличие в образцах кристаллических фаз

№ образца	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Кристаллическая фаза
C0-2	36.2 ± 0.5	24.3 ± 0.4	39.5 ± 0.2	AlPO ₄
C3-2	—	—	—	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + NaAlP ₂ O ₇ + AlPO ₄
C4-2	—	—	—	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + AlPO ₄
C5-2	38 ± 1	24.4 ± 0.3	37.8 ± 0.4	—
C6-2	38.9 ± 0.5	23.0 ± 0.2	38.1 ± 0.2	—
C7-2	40.8	21.0	38.1	AlPO ₄ + Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂
C8-2	38 ± 2	22 ± 2	40.2 ± 0.5	AlPO ₄
C9-2	41 ± 2	18 ± 1	40.6 ± 0.2	AlPO ₄
C10-2	36 ± 2	24.2 ± 0.5	39.4 ± 0.6	AlPO ₄
C11-2	36.7 ± 0.7	24.6 ± 0.9	38.8 ± 0.6	—
C12-2	36 ± 1	27.4 ± 0.5	36.1 ± 0.2	Na ₃ AlP ₂ O ₈ ?
C13-2	45.6 ± 0.4	4.6 ± 0.2	49.8 ± 0.2	NaAlP ₂ O ₇ + AlPO ₄
C14-2	51 ± 3	1.8 ± 0.5	47 ± 1	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + AlPO ₄
C15-2	38 ± 1	23.8 ± 0.7	38.4 ± 0.3	AlPO ₄
C16-2	37.3 ± 0.8	24.3 ± 0.4	38.4 ± 0.2	Na ₃ Al ₂ P ₃ O ₁₂ ?
C18-2	40.5 ± 0.6	22.5 ± 0.3	37.1 ± 0.2	—
C20-2	46.3 ± 0.3	6.8 ± 0.3	47.0 ± 0.2	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + AlPO ₄
C21-2	45 ± 3	9 ± 3	46.2 ± 0.8	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + AlPO ₄
C22-2	48 ± 2	9.3 ± 0.8	42.8 ± 0.3	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + AlPO ₄
C23-2	39.9 ± 0.4	23.4 ± 0.3	36.8 ± 0.3	—
C24-2	35.8 ± 0.9	24 ± 1	40.2 ± 0.6	Na ₃ AlP ₂ O ₈ ?
C27-2	—	—	—	Na ₇ Al ₄ P ₉ O ₃₂ + AlPO ₄
C28-2	39.0 ± 0.2	23.6 ± 0.2	37.4 ± 0.2	—
C29-2	37.6 ± 0.8	24.2 ± 0.4	38.23 ± 0.5	—

фосфат NaAlP₂O₇, а количество P-кristобалита начало уменьшаться. Окончательное соотношение фаз сформировалось при температуре 500°C и уже практически не изменилось до полного охлаждения. Таким образом можно полагать, что перитектика P₂ (рис. 3) имеет температуру не ниже 600°C, а температура котектики P₂–E₃ при составе расплава, близком к составу стекла образца *ж* на рис. 3 (45.6Na₂O · 4.6Al₂O₃ · 49.8P₂O₅ мол. %), не превышает 500°C.

ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на то, что натрий-алюмофосфатный расплав является в России базовым стеклообразующим составом для промышленного остекловывания высокоактивных PAO уже более четверти века [2], как отмечалось выше, работ по теоретическому исследованию и экспериментальному изучению фазовых взаимоотношений в системе Na₂O–Al₂O₃–P₂O₅ появляется крайне мало.

Из экспериментальных работ единственной серьезной попыткой построить хотя бы сечение фазовой диаграммы была работа [4]. Но именно стремление упростить трехкомпонентную систему до бинарного сечения NaPO₃–Al₂O₃ ввело авторов этой работы в заблуждение. Поскольку составы большинства трехкомпонентных фаз системы,

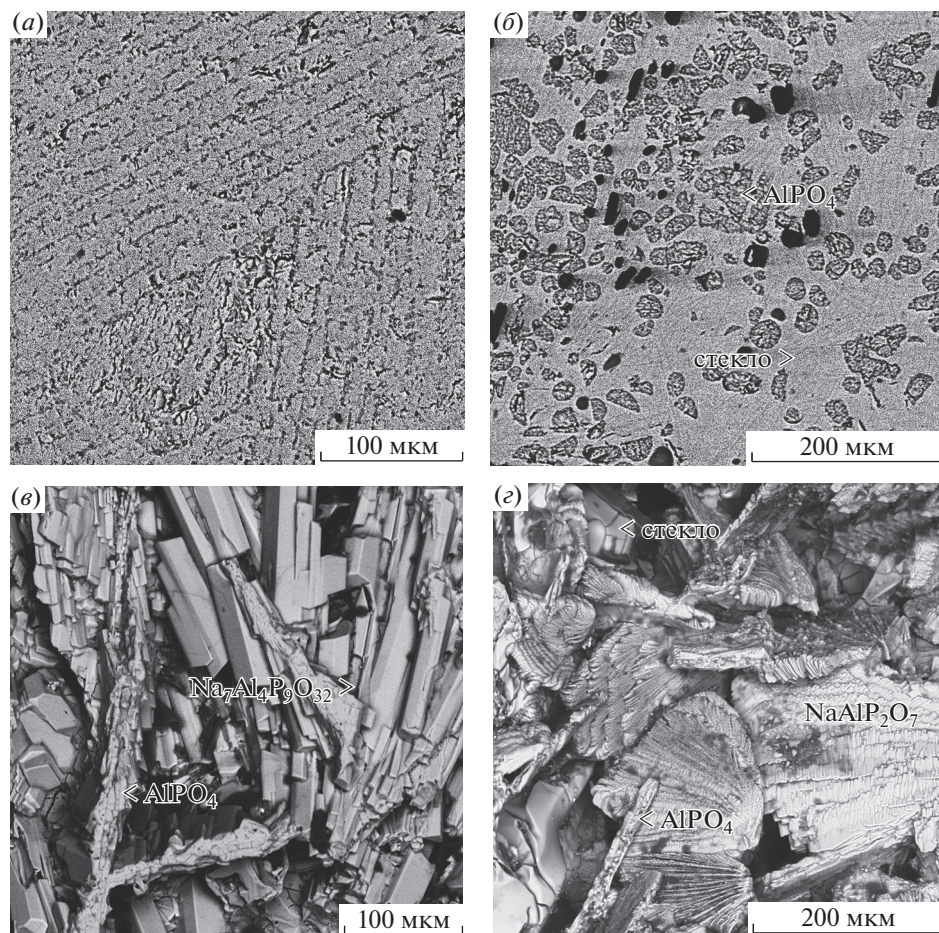


Рис. 4. СЭМ-изображения типичных образцов со стеклами, составы которых показаны на рис. 3: *а* – образец С6-2 (состав *з*), *б* – образец С9-2 (состав *д*), *в* – образец С14-2 (состав *е*) и *г* – образец С13-2 (состав *ж*).

кроме $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, лежат за пределами выбранного сечения, а сами фазы плавятся инконгруентно, состав расплава в экспериментах невозможно удержать на линии сечения. В такой ситуации интерпретировать экспериментальные данные в рамках бинарной ТХ-диаграммы довольно сложно. Кроме того, некоторые кристаллические фазы были неверно идентифицированы по рентгеновским дифрактограммам или не идентифицированы вовсе. Так, судя по приведенным в статье дифрактограммам, фаза “X” – это на самом деле NaAlP_2O_7 , фаза “Y” – это AlPO_4 (берлинит), фаза $\text{Na}_6\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, состав которой, по мнению авторов, лежит на изученном сечении, на самом деле является фазой $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$ [35] с составом, лежащим далеко за пределами сечения. Кроме того, в работе не был изучен элементный состав стекол после экспериментов, который отражает состав остаточных расплавов после образования кристаллических фаз. По умолчанию он принимался идентичным составу исходного расплава, что и теоретически, и экспериментально – как показали результаты прямого определения состава стекол, описанные выше – не соответствует действительности.

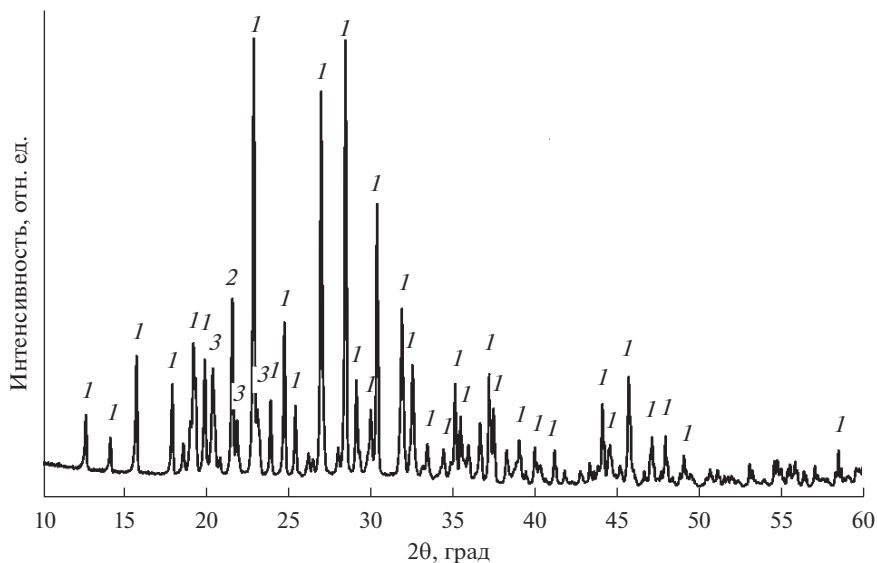


Рис. 5. Дифрактограмма закристаллизованного образца C14-2 со стеклом состава *e* (рис. 3). 1 – $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$, 2 – AlPO_4 (P-кристобалит), 3 – AlPO_4 (P-тридимит).

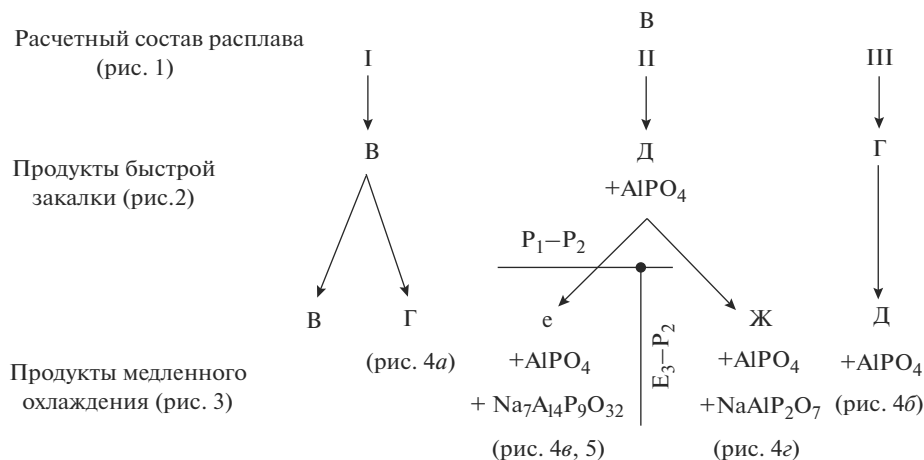


Рис. 6. Схема изменения составов материалов от расчетного состава расплава до стекол на разных этапах экспериментов в терминах обозначений, показанных на рис. 1–3.

Вследствие этих недочетов интерпретация экспериментальных результатов, предпринятая в работе [4], вызывает сомнения. Тем не менее, сами эти результаты остаются весьма ценными и могут быть переосмыслены и использованы для определения фазовых взаимоотношений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

Так как же может выглядеть фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$? Для определения кристаллических фаз, выпадающих из расплавов в краевых сечениях си-

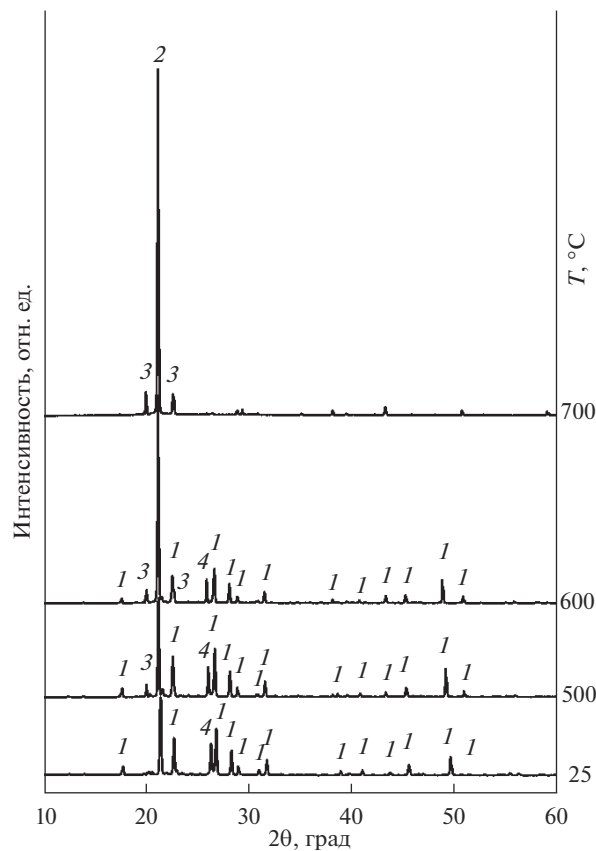


Рис. 7. Дифрактограммы, снятые при разных температурах в процессе охлаждения расплава стекла C13-1, имевшего состав (мол. %): $38\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 51\text{P}_2\text{O}_5$. Кристаллические фазы: 1 – NaAlP_2O_7 , 2 – AlPO_4 (P-кristобалит), 3 – AlPO_4 (P-тридимит), 4 – AlPO_4 (берлинит).

стемы: $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, можно воспользоваться хорошо известными справочными данными [3]. Первый вариант топологии диаграммы для внутренней части трехкомпонентной системы [31] в свете новых экспериментальных данных представляется не совсем верным. Трехкомпонентные кристаллические фазы и некоторые субликвидусные равновесия с участием расплава на основании этих новых данных показаны на рис. 3. Обобщая весь имеющийся материал, в том числе из работы [4], можно предложить новый вариант топологии части диаграммы для трехкомпонентной системы, изображенный на рис. 8. На нем показаны взаимоотношения отдельных дивариантных двухфазных равновесий – полей на диаграмме, моновариантных трехфазных перитектических и котектических равновесий, представляющих собой линии, и невариантных четырехфазных перитектических и эвтектических равновесий – точек на треугольной политермической проекции фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

В пределах дивариантного поля $\text{L} + \text{AlPO}_4$ при понижении температуры расплава происходит образование кристаллической фазы AlPO_4 за счет уменьшения количества и изменения состава расплава, который смещается к противоположной от AlPO_4 перитектической линии. После достижения составом расплава дивариантной перитек-

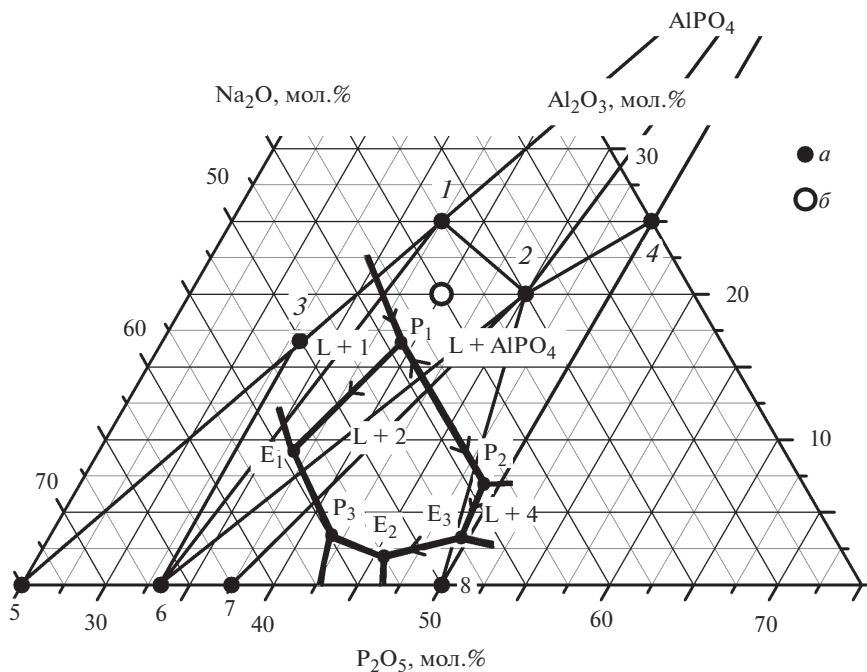


Рис. 8. Топологическая схема политермической проекции фрагмента диаграммы плавкости системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$; *a* и *б* – см. рис. 1; L – расплав; E_1-E_3 – эвтектики; P_1-P_3 – перитектики; стрелки на некоторых перитектических и котектических линиях показывают направление понижения температуры.

тики при дальнейшем понижении температуры происходит моновариантная реакция с уменьшением количества AlPO_4 , образованием одного из трехкомпонентных сложных фосфатов ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$ или NaAlP_2O_7) и изменением состава расплава в сторону соответствующей невариантной перитектики. По достижении невариантной перитектики, что возможно при определенном валовом составе системы, без изменения состава расплава, а только за счет его количества, а также благодаря исчезновению AlPO_4 , кристаллизуется новая трехкомпонентная фаза.

Если расположение фигуративной точки в системе не позволяет расплаву достигнуть состава невариантной перитектики, AlPO_4 полностью исчезает и точка состава расплава на фоне понижения температуры переходит с моновариантной линии в другое дивариантное поле. На котектических линиях при понижении температуры происходит совместная кристаллизация из расплава двух фаз, при этом количество расплава уменьшается, и он меняет свой состав в сторону ближайшей эвтектики, где кристаллизация завершается с образованием третьей эвтектической кристаллической фазы и исчезновением расплава. Описанные реакции протекают до конца только при сохранении термодинамического равновесия, которое в реальности практически никогда не достигается.

Особенностью обсуждаемой системы является инконгруентное плавление трехкомпонентных кристаллических фаз 1, 2 и 4. При этом невариантная перитектика P_1 лежит в треугольнике составов 1–2–6 слева от сечения $\text{NaPO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, а невариантная перитектика P_2 лежит в треугольнике составов 2–4–8 справа от этого сечения. Поэтому на ТХ диаграмме сечения $\text{NaPO}_3-\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (8–1) отражается кристаллизация

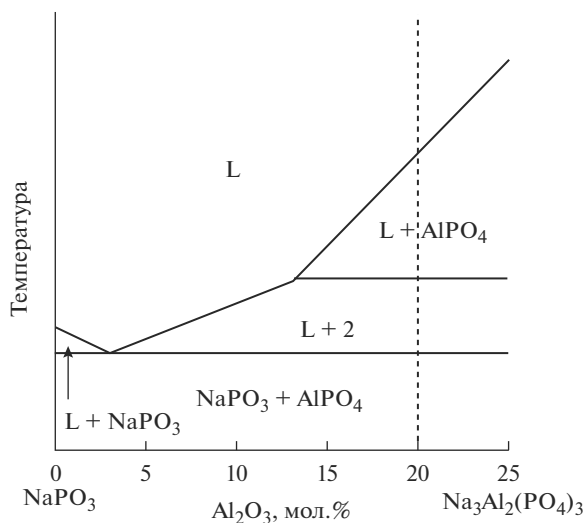


Рис. 9. Топология TX-сечения $\text{NaPO}_3\text{--Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$; пунктирная линия – базовый состав стекломатрицы для PAO, L – расплав, 2 – фаза $\text{Na}_7\text{Al}_4\text{P}_9\text{O}_{32}$.

только фазы 2 (рис. 9). В действительности, даже при равновесной кристаллизации из фигуративной точки, соответствующей базовому составу стекломатрицы для PAO, состав расплава сразу выйдет за пределы сечения $\text{NaPO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, поскольку находится в поле кристаллизации AlPO_4 . Поэтому анализ подобных псевдобинарных сечений не имеет смысла. Состав расплава будет меняться от исходной точки в направлении перитектики, противоположной точке состава AlPO_4 , вдоль линии, проходящей через эти две точки.

На треугольной диаграмме (рис. 8) можно анализировать изменения фазового состава системы при понижении температуры, исходя из различных исходных составов расплава, в том числе при составе, соответствующем базовому составу стекломатрицы. Итак, кристаллизация начнется с образования AlPO_4 , в поле которого находится фигуративная точка такого состава. Дальнейшая кристаллизация зависит от точного положения невариантной перитектики P_1 . В процессе понижения температуры могут кристаллизоваться фазы 1, 2 и 6 в разной последовательности. Теоретически кристаллизация может закончиться в эвтектике E_1 , что следует из положения исходного состава в треугольнике 1–2–6, но практически это маловероятно, так как вязкость расплавов такого состава достаточно велика, и прекращение кристаллизации будет определяться кинетическими факторами. В зависимости от скорости охлаждения остаточный расплав, а значит и стекло, в которое он затвердевает, могут не достигнуть даже состава перитектики.

Если по какой-то причине состав исходного расплава сместится более чем на 5 мол. % в направлении конечного члена P_2O_5 или краевых сечений $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$, он может оказаться в треугольнике 2–4–8. В этом случае при понижении температуры последовательность кристаллизации расплава может быть следующей: $L \rightarrow L + \text{AlPO}_4 \rightarrow L + \text{AlPO}_4 + 2 \rightarrow L + \text{AlPO}_4 + 2 + 4 (P_2) \rightarrow L + 2 + 4 \rightarrow L + 2 + 4 + 8 \rightarrow 2 + 4 + 8 (E_3)$ с полной кристаллизацией в эвтектике E_3 без остаточного расплава и, соответственно, без стекла. Если исходный состав попадет в промежуточный треугольник 2–7–8 (сме-

шение 3 мол. % от базового состава), то последовательность кристаллизации расплава может быть следующей: $L \rightarrow L + \text{AlPO}_4 \rightarrow L + \text{AlPO}_4 + 2 \rightarrow L + 2 \rightarrow L + 2 + 8 \rightarrow L + 2 + 8 + 7 \rightarrow 2 + 8 + 7$ (E_2) с завершением кристаллизации в эвтектике E_2 . Обе эти схемы могут быть реализованы в реальных условиях достаточно близко к завершению, поскольку вязкость расплавов при изменении исходного состава в сторону краевого сечения $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ сильно уменьшается, что способствует глубокой кристаллизации. Но даже в случае, если кристаллизация не дойдет до образования легкорастворимых фосфатов натрия: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и NaPO_3 , остаточные расплавы превратятся в стекла с низким содержанием Al_2O_3 , которые также имеют низкую устойчивость к выщелачиванию водными растворами.

Подобный сценарий, наименее благоприятный при остекловывании РАО, был смоделирован экспериментально и описан в работах [31, 32]. Теперь его можно объяснить не какими-то ошибками эксперимента, а закономерным поведением системы при охлаждении расплава. При небольшом (менее 5 мол. %) недостатке Na_2O в расплаве относительно регламентного состава стекломатриц для РАО (поле II на рис. 1) уже в печи при варке стекла может начаться кристаллизация AlPO_4 . При остывании расплава после розлива расплава в канистры кристаллизация AlPO_4 продолжится, а при достижении расплавом состава перитектики P_1-P_2 начнется кристаллизация тройных фосфатов. Из-за низкой вязкости расплав может закристаллизоваться практически полностью с превращением его остатка в стекло с очень малым (<10 мол. %) содержанием Al_2O_3 . При этом основная часть элементов РАО окажется в стекле в концентрациях значительно превышающих расчетные. Но основную проблему представляет то, что такие стекла, бедные Al_2O_3 , имеют очень высокие скорости выщелачивания.

Еще одно свойство системы, важное для промышленного остекловывания РАО, было обнаружено при плавлении шихт, имевших дефицит Al_2O_3 относительно регламентного состава стекломатриц для РАО (поле III на рис. 1). Это – повышенная агрессивность недосыщенных глиноземом фосфатных расплавов по отношению к корунду, которая является производственной проблемой, приводящей к ускоренному износу бакоровой облицовки плавильной печи, представляющей собой бадделейт (ZrO_2) – корундовую керамику.

В заключение обсуждения стоит отметить, что перитектические реакции имеют очень высокие значения энергий активации. Поэтому при относительно быстром охлаждении расплава его состав может “проскакать” соответствующие перитектические равновесия. Этот феномен аналогичен кристаллизации при “плавающем” составе расплава. Он может приводить к тому, что по кинетическим причинам перитектические реакции могут затормозиться, а состав расплава не достигнет неинвариантной точки, и кристаллизации новой перитектической фазы не произойдет. Так, например, при кристаллизации расплава, состав которого находится в треугольнике 2–4–8, в результате сохранения непрореагировавшего AlPO_4 , фигуративная точка расплава может сместиться в треугольник 2–7–8. В результате схема кристаллизации будет выглядеть следующим образом: $L \rightarrow L + \text{AlPO}_4 \rightarrow L + \text{AlPO}_4 + 2 \rightarrow L + 2 + (\text{AlPO}_4) \rightarrow L + 2 + 8 + (\text{AlPO}_4) \rightarrow L + 2 + 8 + 7 + (\text{AlPO}_4) \rightarrow 2 + 8 + 7 + (\text{AlPO}_4)$ (в скобки заключена реликтовая неравновесная фаза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Актуальность и значимость понимания кристаллизации фосфатных расплавов очевидны в практическом аспекте для обеспечения безопасности при остекловывании высокоактивных РАО. На основании проведенных исследований построен фрагмент фазовой диаграммы для малоглиноземистых составов трехкомпонентной системы

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, базовых для фосфатных стекломатриц, а также изучены пути кристаллизации фосфатных расплавов в широкой области составов и температур. Полученные результаты позволяют сделать важные выводы для практического использования технологии отверждения РАО в фосфатное стекло. Даже регламентный состав фосфатного расплава обладает избыточной коррозионной агрессивностью по отношению к бакоровой футеровке электроплавильной печи. Понижение содержания в нем Al_2O_3 в сумме с аналогичными стеклообразующими оксидами (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) даже на 3–5 мол. % относительно регламентной величины, вызванное случайными факторами или желанием уменьшить вязкость расплава с целью понижения температуры стекловарения, может привести к нежелательным последствиям. Если оно будет достигаться за счет повышения содержания натрия и других щелочных модификаторов, то это приведет к усилению износа бакоровой футеровки, ускоренная коррозия которой будет восполнять недостаток алюминия в расплаве. В случае переизбытка в расплаве P_2O_5 уже в плавителе практически неизбежна кристаллизация AlPO_4 , а при охлаждении слитого в бидоны расплава – сложных кристаллических фосфатов, и как следствие изменение его состава, приводящее к образованию неустойчивого к выщелачиванию стекла. В реальных многокомпонентных расплавах эти эффекты несколько сглаживаются, но совсем не исчезают. Поэтому контроль при дозировке компонентов раствора, подаваемого в плавитель, следует проводить с учетом достаточно жестких допусков, особенно по содержанию ортофосфорной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подземная изоляция радиоактивных отходов / Под ред. В.Н. Морозова. М.: Издательство “Горная книга”, 2011. 592 с.
2. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. / Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2. Л.: Наука, 1986. 359 с.
4. Гусаров В.В., Микиртичева В.А., Шитова Г.И., Грабовенко Л.Ю., Кучаева С.К. Фазовые соотношения в стеклообразующей системе $\text{NaPO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 5. С. 440–450.
5. Беруль С.И., Воскресенская Н.К. Взаимодействие метафосфата натрия с окисью алюминия // Журн. неорг. химии. 1968. Т. 13. С. 422–427.
6. Takahashi K. Binary phosphate, silicophosphate, borophosphate, and aluminophosphate glasses, their properties and structure // Advances in Glass Technology. V. 2. Academic Press, N.Y., 1962. P. 366–376.
7. Сырицкая З.М. Стеклообразование в трехкомпонентных фосфатных системах // Стеклообразное состояние. Т. 3. Вып. 4. Минск, 1964. С. 8–12.
8. Brezhneva N.E., Minaev A.A., Oziraner S.N. Vitrification of high sodium-aluminum wastes: composition ranges and properties // Scientific Basis for Nuclear Waste Management. 1979. V. 1. Plenum Press, N.Y. P. 43–50.
9. Штин А.П., Фотиев А.А., Галактионов А.Д., Ходос М.Я. Физико-химические свойства щелочных алюмофосфатных стекол // Физ. хим. стекла. 1976. Т. 2. № 1. С. 80–87.
10. Jin Y., Jiang D., Chen X., Bian B., Huang X. Raman spectrum studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 80. P. 147–151.
11. Журавлев Ю.Ф., Плетнев Р.Н., Дмитриев А.В., Слепухин В.К., Ланина О.Б. Структурная роль ионов алюминия в щелочнофосфатных стеклах // Физ. хим. стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 648–652.
12. Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L. Local structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{NaPO}_3$ glasses: An NMR and XPS Study // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 2293–2300.
13. Вашман А.А., Пронин И.С., Поляков А.С. ЯМР-спектроскопическое изучение соединений в натрий-алюмофосфатных стеклообразующих системах // Атомная энергия. 1993. Т. 75. № 6. С. 435–442.
14. Brow R.K. Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 915–918.

15. *Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L.* Nature of alumina in phosphate glass: II, structure of sodium aluminophosphate glass // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. P. 919–928.
16. *Yan Y., Faber A.J., de Waal H.* Structural role of aluminum ions in sodium aluminophosphate glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. P. 286–288.
17. *Faivre A., Viviani D., Phalippou J.* Mixed alkali effect in Na and Li aluminophosphate glasses: influence of the cation environment // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 325–332.
18. *Zhang L., Eckert H.* Short- and medium-range order in sodium aluminophosphate glasses: new insights from high-resolution dipolar solid state NMR spectroscopy // *J. Chem. Phys. B* 2006. V. 110. 8946–8958.
19. *Гуськова Н.В., Удалов Ю.П.* Свойства расплавов на основе метафосфата натрия // *Известия СПбГТИ (ТУ).* 2012. Вып. 13(39). С. 23–28.
20. *Озиранер С.Н., Минаев А.А., Кузнецов Д.Г., Прохорова Н.П.* Исследование некоторых свойств фосфатных и силикатных стекол, предназначенных для остекловывания алюмосодержащих радиоактивных отходов // *Материалы IV научно-технической конференции СЭВ, Москва 22–23 декабря 1976. М.: Атомиздат, 1978. С. 94–102.*
21. *Metcalfe B.L., Donald I.W.* Candidate wasteforms for the immobilization of chloride-containing radioactive waste // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 348. P. 225–229.
22. *Лавринович Ю.Г., Кузин М.А., Кормильцын М.В., Томилин С.В., Грибакин Е.Ю., Захарова Л.В.* Совместное остекловывание хлоридных и фосфатных отходов пироэлектрохимической переработки ядерного топлива // *Атомная энергия.* 2006. Т. 101. № 6. С. 438–440.
23. *Stoch P., Ciecinska M., Stoch A.* Thermal properties of phosphate glasses for salt waste immobilization // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 117. P. 197–204.
24. *Беланова Е.А., Ремизов М.Б., Алой А.С., Кольцова Т.С.* Исследование возможности иммобилизации молибден- и магнийсодержащих высокоактивных отходов от экстракционной переработки ОЯТ АМБ в фосфатное стекло // *Вопр. радиац. безоп.* 2012, № 4. С. 27–37.
25. *Qiao Y., Sun Y., Liu X., Qian Z., Wang S., Ma H.* Preliminary study on the vitrification of molten salt reactor radwastes containing fluorides by phosphate glass // *Proc. of the 20th Pacific Basin Nuclear Conference.* V. 3, H. Liang (ed.), Springer, 2017. P. 623–633.
26. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Kozlov P.V., Belanova E.A., Makarovskiy R.A., Myasoedov B.F.* Sodium-aluminum-iron phosphate glasses as legacy high level waste forms // *Progr. Nucl Energy.* 2017. V. 94. P. 229–234.
27. *Mukhamet-Galeyev A.P., Magazina L.O., Levin K.A., Samotoin N.D., Zotov A.V., Omelianenko B.I.* The interaction of Na–Al–P glass (Cs, Sr-Bearing) with water at elevated temperatures (70–250°C) // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. V. 353. P. 79–86.
28. *Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В.* Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла подземными водами после их взаимодействия с инженерными барьерами из глины // *Вопр. радиац. безоп.* 2014. № 2. С. 43–50.
29. *Poluektov P.P., Schmidt O.V., Kashcheev V.A., Ojovan M.I.* Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 484. P. 357–366.
30. *Юдинцев С.В., Мальковский В.И., Мохов А.В.* Гидротермальные изменения алюмофосфатной стекломатрицы с имитаторами высокоактивных отходов // *Докл. Акад. Наук.* 2016. Т. 468. № 2. С. 196–200.
31. *Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.П.* Влияние скорости охлаждения фосфатного расплава на фазовый состав и свойства продуктов его отверждения // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии.* Москва. 21–22 апреля 2015 г. / Отв. ред. А.А. Кадик. М: ГЕОХИ РАН, 2015. Т. 1. С. 399–404.
32. *Martynov K., Zakharova E., Stefanovsky S., Myasoedov B.* The effect of phosphate melt cooling rate on phase composition and leach resistance of final waste form // *MRS Advances.* 2018. V. 3(20). P. 1085–1091. doi 10.1557/adv.2017.616
33. *Мартынов К.В., Ширяев А.А., Стефановский С.В., Некрасов А.Н., Котельников А.П.* 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 // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии.* Москва, 19–20 апреля 2016 г. / Отв. ред. А.А. Кадик. М: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 194–195.
34. *Поляков А.С., Борисов Г.Б., Моисеенко Н.И., Основин В.И., Дзекун Е.Г., Медведев Г.М., Бельтюков В.А., Дубков С.А., Филиппов С.Н.* Опыт эксплуатации керамического плавителя ЭП-500/1Р по остекловыванию жидких высокоактивных отходов // *Атомная энергия.* 1994. Т. 76. Вып. 3. С. 183–188.
35. *Rochere M. de la, Kahn A., d'Yvoire F. and Bretey E.* Crystal structure and cation transport properties of the ortho-diphosphates $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (M = Al, Cr, Fe) // *Mat. Res. Bull.* 1985. V. 20. P. 27–34.