
ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ АЛЮМОФOSФАТНЫХ И БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИТАТОРЫ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2019 г. М. Б. Ремизов¹, П. В. Козлов^{1, 3, *}, Н. В. Власова¹, Е. А. Беланова¹, А. В. Руденко², А. А. Катаев², А. А. Редькин², О. Ю. Ткачева^{2, 4}, В. Н. Докутович², Е. С. Филатов², Ю. П. Зайков^{2, 4}

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение "Маяк"», 456783, Россия, Озерск, пр. Ленина, 30

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20

³Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ, 456783, Россия, Озерск, пр. Победы, 48

⁴Уральский Федеральный Университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

После доработки 08.06.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

Методами коаксиальных цилиндров и импеданс спектроскопии исследованы теплопроводность и электропроводность боросиликатных и алюмофосфатных стекол, содержащих имитаторы высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива ВВЭР-440, в интервале температур от комнатной до 1200°С. Для всех образцов стекол характерно увеличение теплопроводности с ростом температуры, однако выше точки стеклования теплопроводность фосфатных стекол возрастает более значительно и достигает 2.0 Вт/м · К при 1200°С. Теплопроводность боросиликатных стекол, содержащих имитаторы ВАО, изменяется в пределах 1.40–1.65 Вт/м · К в интервале температур 600–1200°С. Электропроводность алюмофосфатных и боросиликатных стекол определяется, главным образом, концентрацией оксида натрия и значительно меняется с температурой. Влияние концентрации компонентов имитаторов ВАО на электропроводность расплавов в изученном диапазоне незначительно.

Ключевые слова: отработанное ядерное топливо, высокоактивные отходы, алюмофосфатное стекло, боросиликатное стекло, расплав, электропроводность, теплопроводность

DOI: 10.1134/S0132665119020112

ВВЕДЕНИЕ

Изоляция и безопасное хранение ядерных отходов возможны благодаря иммобилизации отходов в прочные, химически устойчивые материалы. Если для низко- и среднеактивных отходов приемлем метод цементирования, то для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) нужны более устойчивые материалы такие, как керамика и стекло. Стекло – нестехиометрическое соединение, при нагревании оно способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления ядерных отходов. Получаемый продукт обладает высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным, непористым. Иммобилизация отходов методом остекловывания отличается относительно простой технологией: стекла

варят вместе с радиоактивными отходами. Стекло обладает прочностью и длительным сроком хранения, легкостью транспортировки. Кроме того, в отличие от цемента оно химически устойчиво в водных средах.

Для иммобилизации ВАО, в основном, применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные [1]. Базовый состав боросиликатных стекол, как правило, представлен оксидами кремния, бора и натрия, а алюмофосфатных стекол – оксидами алюминия, фосфора и натрия [2]. Состав стекла ограничивается, с одной стороны, растворимостью отдельных компонентов ВАО в стекле, а с другой – технологическими параметрами остекловывания (способа денитрации отходов, применяемого устройства для их кальцинирования, способа нагрева, режима процессов отверждения и т.п.).

На ФГУП ПО “Маяк” несколько десятков лет функционирует радиохимическое производство по экстракционной переработке облученного ядерного топлива реакторов различного назначения (энергетических реакторов типа ВВЭР, транспортных судовых установок, научно-исследовательских устройств). Наиболее опасным видом отходов, образующимся в ходе данного процесса, являются высокоактивные растворы, содержащие продукты деления топлива, его активации, а также конструкционные материалы. Эти отходы отверждаются в алюмофосфатное стекло в высокопроизводительных электропечах прямого электрического нагрева типа ЭП-500. В то же время на предприятии планируется создание нового комплекса остекловывания ВАО с разработкой плавителей, имеющих принципиальные конструкционные и технологические отличия от печей указанного типа [1]. В частности, для отверждения жидких ВАО от переработки ОЯТ энергетических реакторов (ВВЭР-440, ВВЭР-1000, БН-600, БН-800) предполагается использовать малогабаритные плавители прямого электрического нагрева на боросиликатном стекле.

В ходе электроварки стекол основными характеристиками процесса являются тепло- и электропроводность расплава, что позволяет не только контролировать действующие технологические процессы, но и выполнять моделирование перспективных конструкций термического оборудования.

Несмотря на то, что боросиликатные стекла уже достаточно давно используются для отверждения радиоактивных отходов за рубежом, систематическое исследование их физико-химических свойств, в основном, проводилось только последние 10 лет.

Измерение теплопроводности расплавленных стекол является очень сложной экспериментальной задачей. В силикатных расплавах перенос тепла осуществляется двумя способами: радиационным и конвективным. Радиационная компонента определяется оптическими свойствами как расплава, так и контейнера для измерений. Более того, электрические свойства меняются с температурой. Радиационный перенос тепла, и изменение электропроводности могут вызвать значительные погрешности при измерении термофизических свойств при высоких температурах.

В литературе известно лишь несколько работ, посвященных изучению теплопроводности боросиликатных стекол за последние 20 лет [3–7]. Обзор экспериментальных методик измерения теплопроводности силикатных расплавов приведен в работе [3]. Наиболее популярным экспериментальным методом измерения теплопроводности является метод лазерной вспышки. Изначально он был разработан для измерения теплопроводности твердых образцов. Метод заключается в нагревании лазерным лучом фронтальной поверхности образца с последующей фиксацией изменения температуры в зависимости от времени противоположной поверхности образца. Позднее этот метод был модифицирован для изучения теплопроводности жидкостей, включая расплавы силикатов. Измеряемой величиной в методе лазерной вспышки является температуропроводность, а теплопроводность рассчитывается как произведение температуропроводности, плотности и теплоемкости, которые измеряются в отдельных экспериментах.

В отличие от метода лазерной вспышки метод нагретой нити является прямым методом измерения теплопроводности [3]. Через платиновую нить, погруженную в исследуемую жидкость, пропускается электрический ток. Метод нагретой нити является

вариантом метода коаксиальных цилиндров, который используется для измерения теплопроводности расплавленных солей [8]. В методе нагретой нити внутренним цилиндром является тонкая проволока (нить), служащая одновременно нагревателем и термометром сопротивления. Теплопроводность определяется по увеличению температуры нити за счет изменения ее сопротивления.

Для изучения электропроводности стекол в твердом и в жидком состоянии в настоящее время используют метод импеданс спектроскопии, основанный на определении комплексного сопротивления цепи. Известно несколько методик измерения [9]. Одна из основных трудностей при измерении электропроводности стекол в широком температурном интервале состоит в том, что выше температуры стеклования вязкость стекол значительно уменьшается. Это приводит к заметному изменению размера образца и, следовательно, к большой погрешности измерения, поскольку изменяется эффективная площадь электродов и их сопротивление.

Цель настоящей работы – исследование в широких температурных и концентрационных диапазонах теплопроводности и электропроводности расплавов алюмофосфатных и боросиликатных стекол, содержащих имитаторы компонентов ВАО, с использованием методов коаксиальных цилиндров и импеданс спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление стекол. Стекла готовили из стеклообразующих растворов, которые получали смешением в заданном соотношении соответствующих азотнокислых солей и фосфорной кислоты (алюмофосфатные стекла), либо азотнокислых солей и наноразмерного оксида кремния (боросиликатные стекла).

Модельные стеклообразующие растворы (суспензии) заливали в стеклоуглеродистые чашки и упаривали на песчаной бане до сухого остатка в присутствии этиленгликоля. Сухую смесь измельчали, помещали в алуновы тигли и кальцинировали в диапазоне температур 300–600°C, постепенно увеличивая температуру.

Стеклообразующий кальцинат плавил в диапазоне температур 850–1100°C. Для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50°C проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля (начиная с 750°C). Температуру варки стекла фиксировали в момент превращения кальцината в расплав. Для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 ч. Закаленные стекла получали быстрым охлаждением до комнатной температуры при выливании расплава на металлическую плиту из нержавеющей стали.

Методика измерения теплопроводности. Теплопроводность боросиликатных и фосфатных стекол измеряли методом коаксиальных цилиндров по методике, детально описанной в [8]. Реализация стационарного теплового режима в приборе с коаксиальными цилиндрами позволяет измерить с большой точностью теплопроводность расплава. Это дает возможность оценить систематические погрешности, связанные с особенностями работы прибора. Размеры цилиндров подбирали таким образом, чтобы краевые эффекты были сведены к минимуму. Длина внешнего полого цилиндра – 80 мм, толщина его стенки – 10 мм, внутренний диаметр – 21 мм. Внутренний цилиндр имел длину 76 мм и диаметр 19.0 мм. Зазор между коаксиально установленными цилиндрами составлял 1 мм.

Температуру внутреннего и внешнего цилиндров измеряли на глубине 0.5 мм от их поверхности, контактирующей с образцом в зазоре между ними. Термопары в керамических чехлах помещали в каналы диаметром 3 мм, высверленные в теле цилиндров. Теплопроводность молибдена примерно на 2 порядка величины выше, чем стекол, поэтому можно без большой погрешности считать, что температура поверхности цилиндров очень близка к определяемой термопарами. Горячие спаи термопар находились в непосредственном контакте с металлом цилиндров.

Прибор из коаксиально установленных цилиндров помещали в молибденовый стакан, диаметром 40 мм, в который предварительно помещали исследуемый образец. При предварительном нагревании в инертной атмосфере до температуры выше 1150°C образец заполнял зазор между цилиндрами по всей его длине (слой расплава появлялся над верхним торцом внутреннего цилиндра). Систему охлаждали, вынимали стакан с цилиндрами, проверяли заполнение зазора, помещали в каналы измерительные термомпары и внутренний нагреватель.

Собранный прибор нагревали в электрической печи сопротивления, которая имела трехсекционную обмотку, позволяющую получить зону изотермического нагревания протяженностью 150 мм. Изменение температуры поверхности внутреннего и внешнего цилиндров фиксировали во времени. При установлении стационарного состояния измеряли стационарную разность температур, $\Delta T_{\text{стац}}$. Теплопроводность (λ) рассчитывали из результатов измерений градиентов температуры между внешним и внутренним цилиндрами в стационарном режиме ($\Delta T_{\text{стац}}$) и мощности нагревателя (W) по уравнению:

$$\lambda = KW/\Delta T_{\text{стац}}, \quad (1)$$

где K – константа, определяемая геометрией прибора.

Методика измерения электропроводности. Электропроводность расплавленных стекол изучали методом импеданс спектроскопии в ячейках с параллельными платиновыми электродами. Для измерений использовали потенциостат-гальваностат AUTOLAB PGSTAT302N с внутренним модулем FRA32M, специально разработанным для электрохимической импеданс спектроскопии.

Основной методической особенностью измерения электропроводности расплавленных стекол в ячейке с параллельными платиновыми электродами являлось то, что электроды были жестко закреплены с помощью планки, изготовленной из нитрида бора и расположенной на расстоянии 1.5–2.0 см от их концов. В противном случае межэлектродное расстояние может изменяться во время проведения эксперимента вследствие температурного расширения и отсутствия необходимой жесткости крепления электродов. Площадь погружения платиновых электродов должна быть постоянной во всех экспериментах и не должна меняться вследствие температурного расширения расплава.

Диаграммы импеданса снимали в интервале частот переменного тока от 100 Гц до 100 кГц с амплитудой напряжения 10 мВ. Методика разработана для исследования расплавленных солей, содержащих оксиды, и более детально описана в [10]. Сопротивление электролита определяли из диаграмм импеданса по значению реальной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс. Электропроводность образцов определяли по уравнению:

$$\kappa = K/R, \quad (2)$$

где κ – электропроводность (См/см), K – константа электрохимической ячейки (см⁻¹), R – сопротивление образца, Ом.

Константу экспериментальной ячейки определяли по электропроводности расплава В₂О₃ [11] в температурном интервале, близком к температурному интервалу исследований образцов стекол (800–1000°C). При расчете электропроводности образцов учитывали температурную зависимость константы ячейки, которая описывалась линейным уравнением:

$$K = 1.069 + 0.0008t, \quad (3)$$

где t – температура (°С).

Перед каждым экспериментом по измерению электропроводности образец стекла переплавляли в тигле из стеклоуглерода в течение 2 ч. В результате этого процесса образец стекла получали в виде королька заданного объема.

Таблица 1. Составы исследуемых боросиликатных стекол

Оксиды	№ Б1		№ Б2		№ БС1		№ БС2		№ БС3		№ БС4	
	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %
SiO ₂	59	61.6	55.6	58.1	49.5	54.6	45.5	50.9	41.5	47.2	37.6	43.4
Al ₂ O ₃	4.8	2.9	4.5	2.8	4.0	2.6	3.7	2.4	3.3	2.2	3.0	2.1
Na ₂ O	10.6	10.7	15.8	15.9	14.0	14.9	17	18.4	20.0	22.0	23.0	25.7
B ₂ O ₃	19.4	17.5	18.3	16.5	16.3	15.5	14.9	14.4	13.6	13.4	12.3	12.3
MgO	0.7	1.7	0.7	1.1	0.7	1.1	0.6	1.0	0.5	0.9	0.5	0.8
CaO	5.4	6.1	5.1	5.7	4.5	5.3	4.2	5.0	3.8	4.6	3.4	4.2
SrO	—	—	—	—	1.3	0.8	1.6	1.0	1.9	1.3	2.3	1.5
ZrO ₂	—	—	—	—	1.7	1.1	2.2	1.4	2.7	1.7	3.2	2.1
MoO ₃	—	—	—	—	1.6	0.9	2.0	1.2	2.4	1.5	2.9	1.8
Cs ₂ O	—	—	—	—	0.8	0.2	1.0	0.2	1.2	0.3	1.4	0.3
La ₂ O ₃	—	—	—	—	0.5	0.1	0.6	0.1	0.7	0.2	0.8	0.2
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	1.9	0.4	2.5	0.5	3	0.6	3.6	0.7
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	1.6	0.3	2.1	0.4	2.5	0.5	2.9	0.6
NiO	—	—	—	—	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.3	0.1	0.4	0.2	0.4	0.2	0.5	0.3
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	1.0	0.4	1.3	0.5	1.5	0.6	1.8	0.8
Сумма BAO	—	—	—	—	10.9	4.5	14	5.7	16.6	7.2	19.7	8.6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Составы исследуемых боросиликатных и алюмофосфатных стекол в массовых и мольных процентах приведены в табл. 1 и 2, соответственно. Основу боросиликатных стекол составляли оксиды SiO₂, B₂O₃, Na₂O, Al₂O₃, MgO, CaO (№ Б1 и № Б2, табл. 1). Основу алюмофосфатных стекол составляли оксиды Na₂O, Al₂O₃, P₂O₅, CaO. В качестве компонентов имитаторов BAO использовали оксиды SrO, ZrO₂, MoO₃, Cs₂O, La₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃, NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SO₃; их общая концентрация не превышала 20 мас. % (или 9 мол. %).

Теплопроводность. Измерения теплопроводности образцов боросиликатных и алюмофосфатных стекол проводили в интервале температур 300–1150°С. Полученные значения теплопроводности для всех составов стекол представлены в табл. 3, содержащей измеренное значение теплопроводности (λ) при определенной температуре.

Для всех образцов характерно увеличение теплопроводности с ростом температуры. На рис. 1 приведена зависимость теплопроводности образцов боросиликатных стекол базового состава № Б1 и содержащего добавки имитаторов BAO № БС2, а также образца фосфатного стекла № Ф1 в широком температурном интервале, от твердого состояния до расплавленного. Как видно из рис. 1, в области температуры стеклования происходит изменение характера температурной зависимости. Выше температуры стеклования теплопроводность алюмофосфатных стекол изменяется с температурой более значительно, чем боросиликатных стекол.

По данным табл. 3 можно заключить, что значения теплопроводности двух образцов фосфатных стекол с близкими составами практически не отличаются.

Удельная теплопроводность образцов боросиликатных стекол при температурах выше температуры стеклования представлена на рис. 2. В этой области температур

Таблица 2. Составы исследуемых фосфатных стекол (мас. %)

Оксиды	№ Ф1	№ Ф2
Na ₂ O	23.5	23.2
Al ₂ O ₃	15.8	15.3
P ₂ O ₅	53.3	53.1
CaO	1.0	1.0
SrO	1.0	1.0
Cs ₂ O	0.5	1.0
ZrO ₂	0.5	—
MoO ₃	0.5	—
La ₂ O ₃	0.1	—
Ce ₂ O ₃	0.6	—
Nd ₂ O ₃	0.6	—
Fe ₂ O ₃	1.6	3.2
NiO	0.3	0.6
Cr ₂ O ₃	0.4	0.8
SO ₃	0.4	0.8

теплопроводность боросиликатных стекол незначительно меняется с температурой, но существенно растет с увеличением доли ВАО в образце. Величины теплопроводности расплавленных боросиликатных стекол с добавками имитаторов ВАО находятся в интервале 1.40–1.65 Вт/м·К.

Сравнивать результаты по теплопроводности стекол, полученные разными авторами, достаточно трудно, поскольку составы исследуемых стекол различаются. Тем не менее, авторы работы [4], в которой изучали теплопроводность многокомпонентных боросиликатных стекол в интервале температур от комнатной до 1000°C, пришли к таким же выводам — теплопроводность боросиликатных стекол зависит от концентрации имитаторов ВАО и мало меняется с ростом температуры. В состав изучаемых стекол входили основные компоненты (SiO₂, B₂O₃, Na₂O) и имитаторы (оксиды переходных металлов) в количестве до 60%. Было найдено, что выше температуры стеклования величина теплопроводности всех образцов лежит в интервале 1.0–1.5 Вт/м·К.

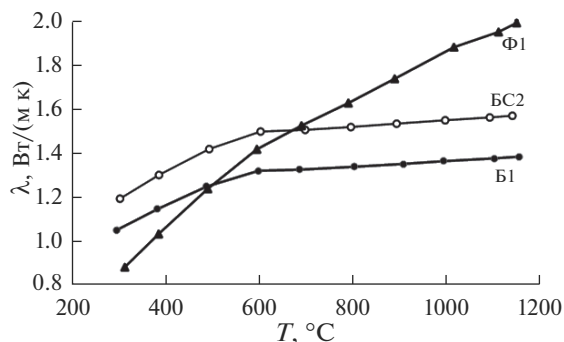


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности образцов боросиликатных № Б1 и БС2 и фосфатного № Ф1 стекол.

Таблица 3. Теплопроводность (Вт/(м · К)) боросиликатных и фосфатных стекол

№ Б1		№ Б2		№ БС1		№ БС2	
$T, ^\circ\text{C}$	λ	$T, ^\circ\text{C}$	λ	$T, ^\circ\text{C}$	λ	$T, ^\circ\text{C}$	λ
298	1.05	305	1.09	302	0.85	305	1.19
385	1.14	398	1.19	406	1.01	388	1.30
490	1.25	492	1.30	492	1.18	496	1.42
601	1.32	605	1.37	598	1.32	605	1.49
689	1.32	689	1.38	689	1.45	701	1.50
805	1.33	793	1.39	793	1.46	798	1.52
910	1.35	888	1.40	888	1.47	896	1.53
996	1.36	995	1.42	1015	1.44	1000	1.54
1105	1.37	1089	1.43	1092	1.48	1095	1.56
1158	1.38	1150	1.44	1148	1.49	1143	1.56
№ БС3		№ БС4		№ Ф1		№ Ф2	
$T, ^\circ\text{C}$	λ	$T, ^\circ\text{C}$	λ	$T, ^\circ\text{C}$	λ	$T, ^\circ\text{C}$	λ
285	1.22	301	1.26	315	0.88	305	0.91
406	1.33	387	1.38	388	1.03	388	1.07
487	1.45	502	1.50	493	1.24	496	1.28
603	1.53	615	1.59	598	1.41	605	1.47
708	1.54	698	1.60	693	1.52	701	1.58
798	1.56	804	1.61	793	1.62	798	1.67
902	1.57	889	1.63	892	1.73	896	1.80
1010	1.59	1015	1.64	1018	1.88	1000	1.95
1102	1.60	1098	1.66	1113	1.95	1095	2.03
1147	1.61	1152	1.67	1152	1.99	1143	2.07

Однако, чем выше температура измерений теплопроводности расплавленных стекол, тем больше отличаются данные разных авторов. Так, теплопроводность расплавленных систем B_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ изучали методом нагретой нити японские ученые в работе [7]. Содержание Na_2O варьировалось от 0 до 40 мол. %, содержание SiO_2 – от 60 до 90 мол. %, содержание B_2O_3 – от 70 до 100 мол. %. Интересно отметить, что теплопроводность стекол $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ значительно меняется с температурой. Кроме того, авторы [7] делают вывод, что максимальной теплопроводностью обладает состав с 20 мол. % Na_2O , а образцы с 30 и 40 мол. % Na_2O практически не отличаются по величине теплопроводности. Эти противоречивые результаты еще раз указывают на то, что получение надежных данных по теплопроводности расплавленных стекол является сложной экспериментальной задачей.

Электропроводность. Измерения электропроводности стекол проводили в температурном интервале 550–1050 $^\circ\text{C}$. Температурная зависимость электропроводности исследованных боросиликатных и алюмофосфатных стекол представлена на рис. 3. Электропроводность исследованных образцов фосфатных стекол выше, чем боросиликатных. Сравнение электропроводности боросиликатного образца № БС4 и алюмофосфатных стекол с примерно одинаковым содержанием Na_2O показало, что значения их электропроводности близки.

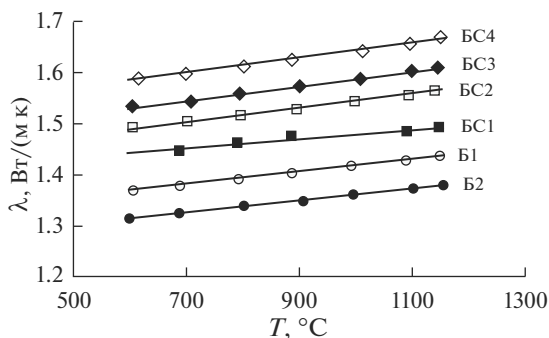


Рис. 2. Удельная теплопроводность боросиликатных стекол при температурах выше температуры стеклования.

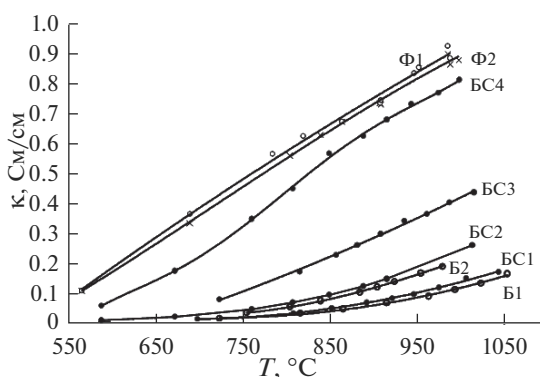


Рис. 3. Электропроводность боросиликатных и фосфатных стекол.

Величины электропроводности образцов фосфатных стекол № Ф1 и № Ф2, которые отличаются друг от друга только количеством оксидов-имитаторов ВАО, практически совпадают.

Из рис. 3 видно, что электропроводность боросиликатных стекол зависит от концентрации оксида натрия. С увеличением концентрации Na_2O примерно в 2 раза (образцы № Б1 и № БС4, табл. 1) электропроводность возрастает в 8 раз при 1000°C .

Основными носителями заряда в расплавленных стеклах являются катионы щелочных металлов в силу малого размера и единичного заряда. Катионный состав исследуемых боросиликатных стекол приведен в табл. 4, из которой следует, что концентрация катионов натрия в образцах изменяется от 16 до 36 ат. %, и они являются основными носителями заряда. Из других однозарядных частиц представлен только цезий, но его доля в системе составляет менее 0.5 ат. %. Катионы с большими зарядами менее подвижны и сильнее связаны с ионами кислорода. По этим причинам катионы натрия определяют величину электропроводности боросиликатных стекол, что отражено на рис. 4. Представлена зависимость логарифма электропроводности боросиликатных стекол от концентрации катионов натрия при 1000°C . Результаты, полученные в боросиликатных стеклах, содержащих добавки оксидов-имитаторов ВАО, хорошо описываются прямолинейной зависимостью:

$$\ln \kappa = -4.67 + 12.04x, \quad (4)$$

Таблица 4. Катионный состав боросиликатных стекол (ат. %)

Катионы	№ Б1	№ Б2	№ БС1	№ БС2	№ БС3	№ БС4
Si	47.0	42.9	41.0	37.6	34.2	30.9
Al	4.5	4.1	3.9	3.6	3.3	2.9
Na	16.4	23.6	22.4	27.2	31.9	36.6
B	26.6	24.4	23.3	21.3	19.4	17.5
Mg	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.6
Ca	4.6	4.2	4.0	3.7	3.4	3.0
Sr	—	—	0.6	0.8	0.9	1.1
Zr	—	—	0.8	1.0	1.3	1.5
Mo	—	—	0.7	0.9	1.1	1.3
Cs	—	—	0.3	0.4	0.4	0.5
La	—	—	0.1	0.2	0.2	0.2
Ce	—	—	0.6	0.7	0.9	1.1
Nd	—	—	0.5	0.6	0.7	0.8
Ni	—	—	0.1	0.2	0.2	0.2
Cr	—	—	0.2	0.2	0.3	0.4
Fe	—	—	0.6	0.8	0.9	1.1

где x – концентрация катионов натрия (ат. %), κ – электропроводность (См/см).

Значительное увеличение электропроводности (с 0.8 до 5.0 См/см) боросиликатных стекол базового состава (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O) при повышении концентрации Na_2O с 12 до 35 мол. % в интервале температур 27–527°C было также определено в работе [12], в которой изучали влияние ионного состава на электропроводность стекол.

Однозначно проследить влияние ВАО на электропроводность боросиликатных стекол по нашим результатам не представляется возможным, поскольку образцы стекол базового состава и содержащие ВАО имеют разный ионный состав. Этим и можно объяснить тот факт, что электропроводность боросиликатных стекол с ВАО при том же содержании оксида натрия меньше электропроводности стекол базового состава (рис. 4). По-видимому, снижение электропроводности можно объяснить не столько вкладом катионов тяжелых металлов в перенос заряда (т. к. их мольная доля, определяющая количество структурных элементов в смеси, значительно меньше массовой

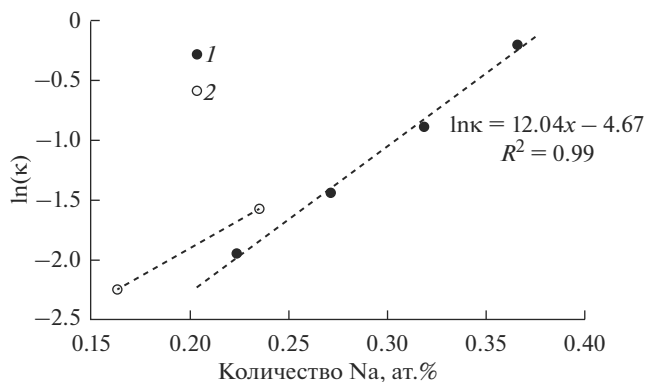


Рис. 4. Зависимость электропроводности боросиликатных стекол от концентрации катионов натрия: 1 – образцы, содержащие ВАО; 2 – образцы базового состава (без ВАО).

(см. табл. 1)), сколько снижением объемной концентрации катионов натрия. Авторы работы [13] пришли к такому же выводу – добавки ВАО в боросиликатные, алюмоборосиликатные, барийборосиликатные и свинцовоборосиликатные стекла очень незначительно понижают электропроводность.

Таким образом, электропроводность исследованных боросиликатных расплавленных стекол в первую очередь определяется транспортом ионов натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование теплопроводности и электропроводности образцов боросиликатных стекол, отличающихся, в основном, содержанием оксида натрия, и образцов алюмофосфатных стекол, отличающихся содержанием оксидов – имитаторов ВАО.

Определено, что характер температурной зависимости теплопроводности боросиликатных и фосфатных стекол меняется при температуре стеклования, при этом для фосфатных стекол характерна более резкая температурная зависимость. Величина теплопроводности боросиликатных стекол при температурах 600–1200°C находится в интервале 1.40–1.65 Вт/м · К.

Электропроводность образцов как боросиликатных, так и алюмофосфатных стекол зависит в первую очередь от температуры и содержания оксида натрия. Влияние компонентов имитаторов ВАО в изученном диапазоне концентраций на электропроводность расплавов стекол не столь существенно, поскольку их мольное содержание невелико.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. Концептуальные и технические решения по созданию на "ПО "Маяк" установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3. С. 17–25.
2. Binoy K.M., Jena R., Asuvathraman H. Electrical conductivity and glass transition temperature (T_g) measurements on some selected glasses used for nuclear waste immobilization // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 434. P. 102–107.
3. Hasegawa H., Ohta H., Shibata H., Waseda Y. Recent development in the investigation on thermal conductivity of silicate melts // High Temp. Mater. Proc. 2012. V. 31(4–5). P. 491–499.
4. Nelson A.T., Crum J.V., Tang M. Thermophysical properties of multiphase borosilicate glass-ceramic waste forms // Journal of American Ceramic Society. 2014. V. 97. № 4. P. 1177–1186.
5. Snyder D., Gier E., Carmichael I. Experimental determination of the thermal conductivity of molten CaMgSiO and the transport of heat through magmas // J. Geophysical Research. 1994. V. 99. № B8. P. 15503–15515.
6. Shibata H., Suzuki A., Ohta H. Measurement of thermal transport properties for molten silicate glasses at high temperatures by means of a novel laser flash technique // Materials Transactions. 2005. V. 46. № 8. P. 1877–1881.
7. Kim Yo, Morita K. Thermal conductivity of molten B₂O₃, B₂O₃–SiO₂, Na₂O–B₂O₃, and Na₂O–SiO₂ systems // J. American Ceramic Society. 2015. V. 98. № 5. P. 1588–1595.
8. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // Electrochimica Acta. 1987. V. 32. № 7. P. 1019–1026.
9. Старцев Ю.К. Методика измерения электропроводности стекол и расплавов в широком интервале температур, включающем интервал стеклования // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 1. С. 103–115.
10. Дедюхин А.Е., Анисаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Электропроводность расплавленной системы [(KF–AlF₃)–NaF]–Al₂O₃ // Расплавы. 2009. № 2. С. 18–22.
11. Janz G.J. Electrical conductance, density, viscosity and surface tension data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. V. 3. № 1.
12. Grandjean A., Malki M., Simonnet C. Effect of composition on ionic transport in SiO₂–B₂O₃–Na₂O glasses // J. Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. P. 2731–2736.
13. Binoy K.M., Jena R., Asuvathraman H. Electrical conductivity and glass transition temperature (T_g) measurements on some selected glasses used for nuclear waste immobilization // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 434. P. 102–107.