



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114180833 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 15

(21) 申请号 202111564631.2

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 中国科学院上海光学精密机械研究所

地址 201800 上海市嘉定区清河路390号

(72) 发明人 孙焰 王欣 薛天锋 凡思军
胡丽丽 陈树彬 裴广庆

(74) 专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31317

代理人 张宁展

(51) Int. Cl.

C03C 3/19 (2006.01)

C03C 3/068 (2006.01)

C03B 19/02 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

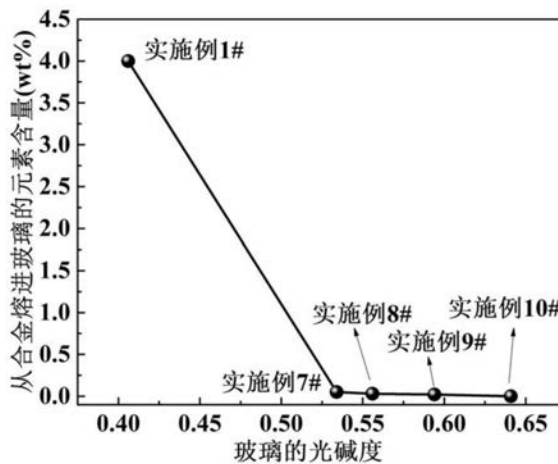
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法

(57) 摘要

一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法。本发明通过在铁磷酸盐玻璃体系中增加光碱度高的氧化物的含量,提高玻璃的光碱度,增加玻璃的氧化性,在工程运行中与合金接触时,能够迅速使得合金表面形成氧化膜,阻碍玻璃熔体对合金的侵蚀,增加了核废料玻璃固化处理的长期运行稳定性,提高生产效率。本发明中铁磷酸盐玻璃的组分为35~75mol%P₂O₅、10~40mol%Fe₂O₃、0~10mol%SiO₂、0.1~20mol%B₂O₃、0.1~20mol%Al₂O₃、0.1~20mol%Li₂O、0.1~20mol%Na₂O、0.1~20mol%K₂O、0.1~20mol%Cs₂O、0.1~20mol%MgO、0.1~20mol%CaO、0.1~20mol%SrO、0.1~20mol%BaO、0.1~10mol%La₂O₃。本发明制备的铁磷酸盐玻璃对合金的侵蚀性低,且制备工艺简单、成本低、易于工程化、在放射性核废料玻璃固化工程领域具有极高的应用前景。



1. 一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃,其特征在於,所述铁磷酸盐玻璃的成分组成的摩尔百分比为35~75mol% P_2O_5 、10~40mol% Fe_2O_3 、0~10mol% SiO_2 、0.1~20mol% B_2O_3 、0.1~20mol% Al_2O_3 、0.1~20mol% Li_2O 、0.1~20mol% Na_2O 、0.1~20mol% K_2O 、0.1~20mol% Cs_2O 、0.1~20mol% MgO 、0.1~20mol% CaO 、0.1~20mol% SrO 、0.1~20mol% BaO 、0.1~10mol% La_2O_3 。

2. 根据权利要求1,所述的一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃的制备方法,其特征在於,该方法包括以下步骤:

(1) 配料:根据上述玻璃组成,以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量比31.06~75.94wt% P_2O_5 、11.39~41.47wt% Fe_2O_3 、0~3.75wt% SiO_2 、0.09~13.98wt% H_3BO_3 、0.06~15.57wt% Al_2O_3 、0.04~10.07wt% Li_2CO_3 、0.07~16.37wt% Na_2CO_3 、0.08~18.63wt% K_2CO_3 、0.22~36.84wt% Cs_2CO_3 、0.05~12.10wt% $MgCO_3$ 、0.06~14.70wt% $CaCO_3$ 、0.10~19.17wt% $SrCO_3$ 、0.11~24.68wt% $BaCO_3$ 、0.25~22.19wt% La_2O_3 称取各原料;

(2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行研磨并混合均匀;

(3) 熔制均化:将混合后的粉料在1000~1200℃温度下熔制2~3h,并搅拌均匀,获得均化后的玻璃液;

(4) 成型:将所述的玻璃液浇注到已经预热至500~600℃温度的模具中成型;

(5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于400~500℃温度下保温3~5h,然后以1~10℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

3. 根据权利要求1所述的一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法,其特征在於,所述的玻璃的光碱度范围为0.406~0.641。

4. 根据权利要求1至2所述的一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法,其特征在於,所述的玻璃产物在1000~1150℃温度下与Inconel 690合金反应2~20h后,从合金熔解在玻璃中的金属元素含量小于0.05wt%。

一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高放射性核废料固化玻璃研发领域,具体涉及一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国核工业领域的发展以及各类放射性废物的核设施建设进度的加快,高放射性废物的玻璃固化处理需求量正在迅速增加。而在放射性废物固化玻璃的工程化工艺生产中,需要综合考虑固化玻璃的物理、化学、电学、热学、机械性质等多项重要相关指标。对合金的侵蚀性作为核废料固化玻璃的化学性质,尤其是高温时玻璃熔液对合金的侵蚀性对整个核废料玻璃固化工艺影响重大,对核废料玻璃固化工艺的运行可靠性、长期稳定性起着决定性作用,并贯穿整个核废料固化工艺的全过程。

[0003] 目前,国际上用于核废料玻璃固化的玻璃材料主要有硼硅酸盐玻璃和铁磷酸盐玻璃两类体系。硼硅酸盐玻璃因其具有较好的化学稳定性和耐辐照特性而获得广泛应用,但该体系对核废料中的一些元素(钼和硫等)溶解度低,经常出现分相等现象,造成工程上的难题。另一方面,铁磷酸盐玻璃因其对核废料所含元素具有优异的溶解性,而在国际上成为研究热点。但铁磷酸盐玻璃在实际运行时对所接触的合金容易发生化学反应而产生侵蚀,最终破坏核设施。因此,如何降低铁磷酸盐玻璃对合金的侵蚀性成为了国内外学者的广泛关注和研究。

[0004] 核废料固化玻璃设备所使用的主流合金为Inconel690,其元素组成为60wt%Cr-30wt%Ni-10wt%Fe。固化玻璃对合金的侵蚀性主要影响因素有:1高温下玻璃熔液在合金表面形成氧化膜保护层的能力;2合金中的金属离子在玻璃熔液中的扩散系数。

[0005] 根据文献报道[1],光碱度反应出了氧化物在玻璃熔液中的氧化性,根据玻璃的配方能够计算出该玻璃的光碱度,计算公式为 $\Lambda = X(AO_a) \Lambda(AO_a) + X(BO_b) \Lambda(BO_b) + \dots$,其中, Λ 为玻璃的光碱度, $X(AO_a)$ 、 $X(BO_b)$ 、 \dots 分别为氧化物 AO_a 、 BO_b 、 \dots 提供氧的个数的占比, $\Lambda(AO_a)$ 、 $\Lambda(BO_b)$ 、 \dots 分别为氧化物 AO_a 、 BO_b 、 \dots 的光碱度。文献[1]同时给出了主要玻璃形成体以及碱/碱土金属氧化物的光碱度。另外,核废料固化玻璃所用的其他氧化物成分的光碱度可查阅文献[2]。固化玻璃的光碱度越高,给出氧的能力越大,与合金接触时就越容易形成氧化膜,氧化膜能够有效阻止玻璃熔液与合金内部元素的化学反应。因此,提升固化玻璃的光碱度(提升光碱度值高的氧化物在玻璃中的含量),就能降低其对合金的侵蚀性。

[0006] 然而,通过提高光碱度来降低核废料固化铁磷酸盐玻璃对合金的侵蚀性的方法鲜有文献报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法。该方法制备的固化玻璃对合金的侵蚀性低,能够提升核废料玻璃固化实际

工艺生产中的长期稳定性,有助于加快我国核废料玻璃固化领域的发展进程。该核废料固化铁磷酸盐玻璃主体氧化物组成及各自的光碱度和摩尔含量如下:

[0008]	组成	氧化物的光碱度	摩尔含量mol%
	P_2O_5	0.33	35~75
	Fe_2O_3	1.00	10~40
	SiO_2	0.48	0~10
	B_2O_3	0.42	1~20
	Al_2O_3	0.60	1~20
	Li_2O	1.00	0.1~20
	Na_2O	1.15	0.1~20
	K_2O	1.40	0.1~20
	Cs_2O	1.70	0.1~20
	MgO	0.78	0.1~20
	CaO	1.00	0.1~20
	SrO	1.10	0.1~20
	BaO	1.15	0.1~20
	La_2O_3	1.00	0.1~10

[0009] 本发明通过在铁磷酸盐玻璃体系中增加光碱度高的氧化物的含量,提高玻璃的光碱度,并结合电子探针显微分析仪(EPMA)、等离子体质谱法(ICP-MS)等测试手段进行分析,来确定一种放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃对合金的侵蚀性。

[0010] 本发明的技术解决方案如下:

[0011] 一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃及其制备方法,其特点在于,所述铁磷酸盐玻璃的成分组成的摩尔百分比为35~75mol% P_2O_5 、10~40mol% Fe_2O_3 、0~10mol% SiO_2 、0.1~20mol% B_2O_3 、0.1~20mol% Al_2O_3 、0.1~20mol% Li_2O 、0.1~20mol% Na_2O 、0.1~20mol% K_2O 、0.1~20mol% Cs_2O 、0.1~20mol% MgO 、0.1~20mol% CaO 、0.1~20mol% SrO 、0.1~20mol% BaO 、0.1~10mol% La_2O_3 。

[0012] 上述玻璃的制备方法包括以下步骤:

[0013] (1) 配料:主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量比31.06~75.94wt% P_2O_5 、11.39~41.47wt% Fe_2O_3 、0~3.75wt% SiO_2 、0.09~13.98wt% H_3BO_3 、0.06~15.57wt% Al_2O_3 、0.04~10.07wt% Li_2CO_3 、0.07~16.37wt% Na_2CO_3 、0.08~18.63wt% K_2CO_3 、0.22~36.84wt% Cs_2CO_3 、0.05~12.10wt% $MgCO_3$ 、0.06~14.70wt% $CaCO_3$ 、0.10~19.17wt% $SrCO_3$ 、0.11~24.68wt% $BaCO_3$ 、0.25~22.19wt% La_2O_3 称取各原料;

[0014] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0015] (3) 熔制:将所述的混合后的粉料在1000~1200℃温度下熔制2~3h,并搅拌均匀,获得均化后的玻璃液;

[0016] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至500~600℃温度的模具中成型;(5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于400~500℃温度下保温3~5h,然后以1~10℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0017] 优选的,所述的光碱度范围为0.406~0.641。

[0018] 优选的,所述的玻璃在1000~1150℃温度下与Inconel 690合金反应2~20h后,从合金熔解在玻璃中的金属元素含量小于0.05wt%。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0020] 本发明通过在铁磷酸盐玻璃体系中增加光碱度高的氧化物的含量,提高玻璃的光碱度,增加玻璃的氧化性,在工程运行中与合金接触时,能够迅速使得合金表面形成氧化膜,阻碍玻璃熔体对合金的熔解侵蚀,提高了核废料玻璃固化处理的长期运行稳定性,提高生产效率。

[0021] 本发明制备工艺简单,成本低,生产效率高,对合金的侵蚀性低,可广泛用于放射性核废料的玻璃固化工艺工程中,实用性强。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1#、实施例7#、实施例8#、实施例9#、实施例10#中玻璃与合金反应后,从合金熔解到玻璃中的金属元素的质量分数。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0024] 一种对合金侵蚀性低的放射性核废料固化铁磷酸盐玻璃10个实施例组分如下表1所示。

[0025] 表1实施例1#~实施例10#的玻璃的成分与光碱度

[0026]

组成 (mol%)	实施 例 1#	实施 例 2#	实施 例 3#	实施 例 4#	实施 例 5#	实施 例 6#	实施 例 7#	实施 例 8#	实施 例 9#	实施 例 10#
P ₂ O ₅	75	70	58	55	53	44.5	39	43	35	35
Fe ₂ O ₃	10	15	15	16	12	14.5	15	15	22.8	40
SiO ₂	0	1	0.5	2	2	0.1	3	4	10	0.1
B ₂ O ₃	1	0.1	1	0.9	1	0.1	20	1	0.2	1
Al ₂ O ₃	1	1	0.1	1.8	1	20	0.1	2.6	0.2	0.8
Li ₂ O	10	0.1	0.1	0.6	20	0.1	0.1	3	0.1	0.1
Na ₂ O	0.1	10	0.3	0.1	0.1	20	0.3	0.1	0.1	0.1
K ₂ O	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	20	0.1	0.1
Cs ₂ O	0.2	0.1	2.6	0.1	0.2	0.1	20	0.1	4.9	0.2
MgO	0.3	0.1	20	0.4	0.3	0.1	0.4	2	0.3	0.1
CaO	0.1	0.1	0.1	20	0.1	0.1	0.5	2	0.1	0.1
SrO	0.1	0.1	0.8	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	5	20
BaO	0.1	0.1	0.2	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	20	0.1
La ₂ O ₃	2	2.2	1.2	1.2	10	0.1	1.2	7	1.2	2.3
玻璃的光 碱度	0.406	0.437	0.458	0.476	0.496	0.510	0.534	0.556	0.594	0.641

[0027] 实施例1#:

[0028] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0029] (1) 配料:根据上述玻璃组成,主要以P₂O₅、Fe₂O₃、SiO₂、H₃BO₃、Al₂O₃、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃为原料,并按照质量75.94g P₂O₅、11.39g Fe₂O₃、0g SiO₂、0.88g H₃BO₃、0.73g Al₂O₃、5.27g Li₂CO₃、0.08g Na₂CO₃、0.10g K₂CO₃、0.46g Cs₂CO₃、0.18g MgCO₃、0.07g CaCO₃、0.11g SrCO₃、0.14g BaCO₃、4.65g La₂O₃称取各原料;

[0030] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0031] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1000℃温度下熔制2h,并搅拌均匀化,获得均化后的玻璃液;

[0032] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至500℃温度的模具中成型;

[0033] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于400℃温度下保温3h,然后以1℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0034] 上述制备的玻璃的光碱度为0.406;将上述制备的玻璃在1000℃温度下与Inconel690合金反应2h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0035] 实施例2#:

[0036] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0037] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以P₂O₅、Fe₂O₃、SiO₂、H₃BO₃、Al₂O₃、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃为原料,并按照质量69.05g P₂O₅、16.65g Fe₂O₃、

0.42g SiO₂、0.09g H₃BO₃、0.71g Al₂O₃、0.05g Li₂CO₃、7.37g Na₂CO₃、0.10g K₂CO₃、0.23g Cs₂CO₃、0.06g MgCO₃、0.07g CaCO₃、0.10g SrCO₃、0.14g BaCO₃、4.98g La₂O₃称取各原料；

[0038] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀；

[0039] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1020℃温度下熔制2.2h,并搅拌均化,获得均化后的玻璃液；

[0040] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至520℃温度的模具中成型；

[0041] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于420℃温度下保温3.2h,然后以2℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0042] 上述制备的玻璃的光碱度为0.437;将上述制备的玻璃在1020℃温度下与Inconel690合金反应4h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0043] 实施例3#:

[0044] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0045] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以P₂O₅、Fe₂O₃、SiO₂、H₃BO₃、Al₂O₃、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃为原料,并按照质量59.07g P₂O₅、17.19g Fe₂O₃、0.22g SiO₂、0.89g H₃BO₃、0.07g Al₂O₃、0.05g Li₂CO₃、0.23g Na₂CO₃、0.10g K₂CO₃、6.08g Cs₂CO₃、12.10g MgCO₃、0.07g CaCO₃、0.85g SrCO₃、0.28g BaCO₃、2.81g La₂O₃称取各原料；

[0046] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀；

[0047] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1050℃温度下熔制2.5h,并搅拌均化,获得均化后的玻璃液；

[0048] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至550℃温度的模具中成型；

[0049] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于428℃温度下保温3.5h,然后以3.5℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0050] 上述制备的玻璃的光碱度为0.458;将上述制备的玻璃在1020℃温度下与Inconel690合金反应5.2h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0051] 实施例4#:

[0052] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0053] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以P₂O₅、Fe₂O₃、SiO₂、H₃BO₃、Al₂O₃、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃为原料,并按照质量57.39g P₂O₅、18.78g Fe₂O₃、0.88g SiO₂、0.82g H₃BO₃、1.35g Al₂O₃、0.33g Li₂CO₃、0.08g Na₂CO₃、0.61g K₂CO₃、0.24g Cs₂CO₃、0.25g MgCO₃、14.70g CaCO₃、0.54g SrCO₃、1.16g BaCO₃、2.87g La₂O₃称取各原料；

[0054] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀；

[0055] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1080℃温度下熔制3h,并搅拌均化,获得均化后的玻璃液；

[0056] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至552℃温度的模具中成型；

[0057] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于441℃温度下保温3.9h,然后以4.5℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0058] 上述制备的玻璃的光碱度为0.476;将上述制备的玻璃在1040℃温度下与Inconel690合金反应6.9h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0059] 实施例5#:

[0060] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0061] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量51.25g P_2O_5 、13.05g Fe_2O_3 、0.82g SiO_2 、0.84g H_3BO_3 、0.69g Al_2O_3 、10.07g Li_2CO_3 、0.07g Na_2CO_3 、0.09g K_2CO_3 、0.44g Cs_2CO_3 、0.17g $MgCO_3$ 、0.07g $CaCO_3$ 、0.10g $SrCO_3$ 、0.13g $BaCO_3$ 、22.19g La_2O_3 称取各原料;

[0062] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0063] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1115℃温度下熔制3h,并搅拌均匀,获得均化后的玻璃液;

[0064] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至559℃温度的模具中成型;

[0065] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于459℃温度下保温4.2h,然后以6℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0066] 上述制备的玻璃的光碱度为0.496;将上述制备的玻璃在1060℃温度下与Inconel690合金反应8h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0067] 实施例6#:

[0068] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0069] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量48.78g P_2O_5 、17.88g Fe_2O_3 、0.05g SiO_2 、0.10g H_3BO_3 、15.75g Al_2O_3 、0.06g Li_2CO_3 、16.37g Na_2CO_3 、0.11g K_2CO_3 、0.25g Cs_2CO_3 、0.07g $MgCO_3$ 、0.08g $CaCO_3$ 、0.11g $SrCO_3$ 、0.15g $BaCO_3$ 、0.25g La_2O_3 称取各原料;

[0070] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0071] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1120℃温度下熔制3h,并搅拌均匀,获得均化后的玻璃液;

[0072] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至571℃温度的模具中成型;

[0073] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于462℃温度下保温4.8h,然后以7.2℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0074] 上述制备的玻璃的光碱度为0.510;将上述制备的玻璃在1110℃温度下与Inconel690合金反应12h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0075] 实施例7#:

[0076] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0077] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量31.30g P_2O_5 、13.54g Fe_2O_3 、1.02g SiO_2 、13.98g H_3BO_3 、0.06g Al_2O_3 、0.04g Li_2CO_3 、0.18g Na_2CO_3 、0.08g K_2CO_3 、36.84g Cs_2CO_3 、0.19g $MgCO_3$ 、0.28g $CaCO_3$ 、0.17g $SrCO_3$ 、0.11g $BaCO_3$ 、2.21g La_2O_3 称取各原料;

[0078] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0079] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1150℃温度下熔制3h,并搅拌均匀,获得均化后的玻璃液;

[0080] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至579℃温度的模具中成型;

[0081] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于471℃温度下保温5h,然后以8℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0082] 上述制备的玻璃的光碱度为0.534;将上述制备的玻璃在1120℃温度下与Inconel690合金反应14h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0083] 实施例8#:

[0084] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0085] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量41.13g P_2O_5 、16.14g Fe_2O_3 、1.62g SiO_2 、0.83g H_3BO_3 、1.79g Al_2O_3 、1.49g Li_2CO_3 、0.07g Na_2CO_3 、18.63g K_2CO_3 、0.22g Cs_2CO_3 、1.14g $MgCO_3$ 、1.35g $CaCO_3$ 、0.10g $SrCO_3$ 、0.13g $BaCO_3$ 、15.37g La_2O_3 称取各原料;

[0086] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0087] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1160℃温度下熔制3h,并搅拌均化,获得均化后的玻璃液;

[0088] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至584℃温度的模具中成型;

[0089] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于479℃温度下保温5h,然后以10℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0090] 上述制备的玻璃的光碱度为0.556;将上述制备的玻璃在1130℃温度下与Inconel690合金反应16h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0091] 实施例9#:

[0092] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0093] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量31.06g P_2O_5 、22.77g Fe_2O_3 、3.75g SiO_2 、0.15g H_3BO_3 、0.13g Al_2O_3 、0.05g Li_2CO_3 、0.07g Na_2CO_3 、0.09g K_2CO_3 、9.98g Cs_2CO_3 、0.16g $MgCO_3$ 、0.06g $CaCO_3$ 、4.62g $SrCO_3$ 、24.68g $BaCO_3$ 、2.44g La_2O_3 称取各原料;

[0094] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0095] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1200℃温度下熔制3h,并搅拌均化,获得均化后的玻璃液;

[0096] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至600℃温度的模具中成型;

[0097] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于500℃温度下保温5h,然后以9℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0098] 上述制备的玻璃的光碱度为0.594;将上述制备的玻璃在1150℃温度下与Inconel690合金反应20h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0099] 实施例10#:

[0100] 原料组成如表1所示,具体制备过程如下:

[0101] (1) 配料:根据玻璃组成,主要以 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 为原料,并按照质量32.25g P_2O_5 、41.47g Fe_2O_3 、0.04g SiO_2 、0.80g H_3BO_3 、0.53g Al_2O_3 、0.05g Li_2CO_3 、0.07g Na_2CO_3 、0.09g K_2CO_3 、0.42g Cs_2CO_3 、0.05g $MgCO_3$ 、0.06g $CaCO_3$ 、19.17g $SrCO_3$ 、0.13g $BaCO_3$ 、4.86g La_2O_3 称取各原料;

[0102] (2) 球磨混合:将上述原料放入滚筒式球磨机中进行充分研磨并混合均匀;

[0103] (3) 熔制均化:将所述的混合后的粉料在1195℃温度下熔制3h,并搅拌均化,获得均化后的玻璃液;

[0104] (4) 成型:将所述的熔制后的玻璃液浇注到已经预热至595℃温度的模具中成型;

[0105] (5) 退火:将所述的成型后的玻璃成型体放于500℃温度下保温5h,然后以8℃/h的降温速率降温至室温,即制得产物。

[0106] 上述制备的玻璃的光碱度为0.641;将上述制备的玻璃在1150℃温度下与Inconel690合金反应18h后,冷却至室温,分析玻璃中合金元素的含量。

[0107] 如图1所示,在光碱度低的实施例1#中,与合金反应后,从合金熔解到玻璃中的金属元素含量超过了4wt%,对合金造成了严重变形和侵蚀,表面没有形成氧化膜。因此,低光碱度的铁磷酸盐玻璃不利于核废料玻璃固化工程上的应用。而在实施例7#~10#中,玻璃的光碱度超过0.534,这些玻璃在1120~1150℃温度与合金反应12~20h后,合金表面形成氧化膜,阻碍了玻璃对合金的侵蚀,以至于从合金熔解到玻璃中的金属元素含量小于0.05wt%,有利于提高核废料玻璃固化工程上运行的长期稳定性。

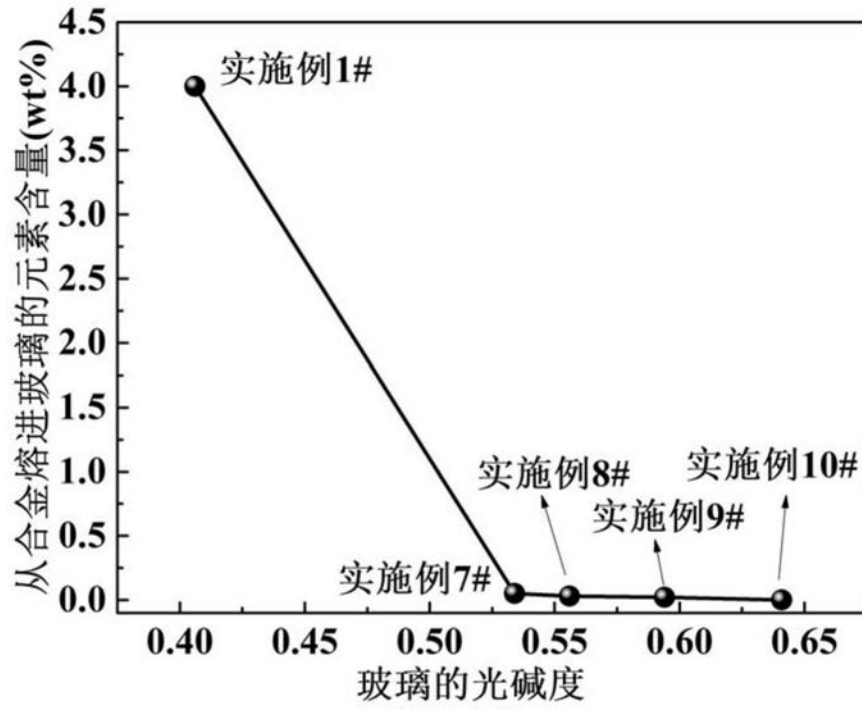


图1