

钼酸盐在硼硅酸盐玻璃体系中的溶解

谭盛恒, Russell J HAND

(谢菲尔德大学 材料科学与工程系, 英国 南约克郡谢菲尔德 S1 3JD)

摘 要: 在英国和法国的很多高放核废料中都含有大量的钼。钼在核废料玻璃中的溶解度很低, 过量的钼会导致玻璃产生钼酸盐分相从而影响核废料玻璃化的效率和安全。主要研究了钼酸盐在硼酸盐玻璃中的溶解度与玻璃中碱土金属元素的关系以及钼酸盐的溶解对玻璃的结构和性质的影响。在其它玻璃组分不变的情况下, 对玻璃中的碱土金属(由镁至钡)进行等摩尔量替换。结果发现, 当碱土金属为钙时钼酸盐的溶解度最高, 为 2.84 mol%。XRD 结果显示除了明显分相的玻璃外其它均一玻璃均为无定形态。SEM 结果显示玻璃基体内的分相大多为球状/水滴状并呈随机分布; 其尺寸与钼酸盐的过量程度有关, 但直径都小于 1 μm 。对钙硼硅酸盐玻璃中析出相的 EDX 分析表明其中富含钼和钙, 而 TEM 结果证明这些析出相为晶体相且符合钼酸钙的电子衍射特征。含钼玻璃有两个强烈的拉曼峰(分别位于 320 和 910 cm^{-1} 附近); 其强度随玻璃中钼含量的增加而增加, 其位置随玻璃中碱土金属元素的变化而偏移。此外, 钼的加入也会导致玻璃的玻璃转变温度降低以及玻璃密度增加。

关键词: 核废料玻璃化; 钼; 碱土金属; 拉曼光谱; 电镜

中图分类号: TL 941.33 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)07-0496-08

Dissolution of Molybdate Anions in Borosilicate Glasses for Nuclear Waste Vitrification Use

TAN Shengheng, Russell J HAND

(Immobilisation Science Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,
University of Sheffield, Sheffield, S1 3JD, United Kingdom)

Abstract: MoO_3 is one of the challenging oxides in nuclear waste vitrification in the UK. It has a poor solubility in the conventionally used nuclear waste glasses and its excess presence may cause the formation of “yellow phase” which is highly detrimental to vitrification process. This work investigates the compositional dependence of MoO_3 solubility in borosilicate glasses with varying alkaline earth species as well as the effects of MoO_3 addition on glass structure and properties. Among all alkaline earths Ca is the best in terms of MoO_3 solubility, with 2.84 mol% in calcium borosilicate glass (CBS) without causing any visible phase separation. Magnesium borosilicate glass (MBS) has the lowest MoO_3 solubility (≤ 1 mol%). XRD results indicate that, while the visibly homogeneous glasses all remain amorphous nature, the visibly heterogeneous glasses contain tiny molybdate crystals. According to SEM results, the separated particles forming within glass matrices are mostly spherical, submicron in diameter and randomly dispersed; the size of these particles are dependent on the extent to which MoO_3 addition is excessive. Compositional analysis for separated phases in CBS glass with excess MoO_3 suggests that the phases are rich in Mo and Ca, while TEM results prove the crystallinity of separated particles whose electron diffraction patterns are in accordance with those of CaMoO_4 . Two Raman bands are observed

due to addition of MoO_3 in glass; the bands are assigned to bending and stretching vibrations of MoO_4^{2-} and their intensities increase with MoO_3 addition. The positions of these bands shift with alkaline earth species in glass,

收稿日期: 2015-7-30

第一作者: 谭盛恒, 男, 1986 年生, 博士后, Email:
zjutansh@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.07.03

indicating that the local environment of MoO_4^{2-} is closely associated with alkaline earth cations in glass network. MoO_3 addition to glass also results in decreased glass transition temperature T_g , which suggests a depolymerized network due to MoO_4^{2-} incorporation. Glass density is increased with the increase amount of MoO_3 in glass as long as the glass remains homogeneous.

Key words: nuclear waste vitrification; molybdate; alkaline earth species; Raman spectrum; electron microscopy

1 前言

在核燃料的开采、提纯、运输、使用和再处理过程中会产生大量的核废料^[1]。虽然这些核废料在总量上比其它工业废料少很多,但是由于其放射性和生物毒性,核废料对人类和环境的危害十分巨大。因此,如何妥善处理这些核废料成为当前核能利用研究的一大热点。

在众多核废料处理方案中,核废料固化(Nuclear Waste Immobilisation)是目前最为大众所接受,且已被广泛应用和发展的方法^[2-3]。它通过将核废料固定在稳定或惰性的基体之中以达到阻止其中的放射性核素向环境扩散的目的。一般来说,核废料固定化基体种类有沥青、水泥、玻璃和陶瓷等^[2],其中沥青和水泥是将核废料物理包裹在其基体之内(Encapsulation),而玻璃和陶瓷是将核废料嵌入到基体结构之中(Incorporation)。目前,玻璃化核废料(Vitrification)是处理高放废料和部分中低放废料的首要选择,而硼硅酸盐玻璃则是其中使用和研究最广泛的基体^[2-5]。

虽然硼硅酸盐玻璃体系已经被广泛研究并应用到核废料玻璃化处理过程之中,但是在其应用过程中仍然有许多难题,比如说核废料中有些丰量元素在该玻璃体系中的溶解度很低。这些元素与玻璃基体组分不相容,当这些元素的含量超过它们在玻璃中的溶解度时,玻璃熔体会发生分相聚集或者析晶现象^[2]。这其中较为典型的是钼在核废料玻璃中的溶解。由于核反应堆工艺特征,英国和法国的一些高放核废料中常含有大量的钼^[6-7]。这些钼来源于使用过的²³⁵U核燃料,以金属形式或者氧化物形式存在^[8]。而在经过核废料的溶解、聚集和蒸发后,其中的钼通常转变为磷酸钼铈(CPM)和钼酸锆(ZM)沉淀^[9]。钼酸盐在传统核废料玻璃中的溶解度很低($\leq 1 \text{ wt}\%$)^[4],过量的钼酸盐会导致核废料玻璃内部不均一,形成分相(该分相被称为 Yellow Phase, YP, 主要成分为钼酸盐和少量硫酸盐及铬酸盐^[10])。这些分相本身并不具有放射性,

但是其可能包含有一些放射性元素如⁹⁰Sr和¹³⁷Cs,并且这些分相往往具有高水溶性。因此,如果与水接触,其中的放射性元素将极有可能流入到环境之中^[11]。同时,这些分相也具有腐蚀性,会大大降低核废料玻璃化熔炉的使用效率和寿命^[12]。因此,在处理富含钼的高放核废料时,钼酸盐的低溶解度极大地限制了传统硼硅酸盐核废料玻璃的处理能力。

钼酸盐在硅酸盐玻璃中的溶解与其化学性质有关。前人研究表明^[11,13-17],钼在核废料玻璃中以正六价 Mo^{6+} 存在,而每个 Mo^{6+} 离子与四个周围的 O^{2-} 离子结合形成钼酸根离子 MoO_4^{2-} 。 MoO_4^{2-} 在玻璃网络中与玻璃改变体阳离子相结合,聚集于玻璃网络中富含碱金属离子或者碱土金属离子的区域^[13]。在玻璃结构中,由于钼氧键(Mo-O)的长度通常介于 $1.76\sim 1.78 \text{ \AA}$ 之间,所以 Mo^{6+} 离子拥有较高的场强(约为 $1.89\sim 1.94 \text{ \AA}$)。高场强使得 Mo^{6+} 有着很强的倾向与周围的 O^{2-} 形成规则排列,进而使得 MoO_4^{2-} 离子易于从无规则排列的玻璃网络中分离出来^[14]。

MoO_4^{2-} 离子在从玻璃网络中分离时通常是以与其周围金属阳离子相结合的方式,因此通过改变其周围的金属阳离子种类可以影响 MoO_4^{2-} 离子的分离倾向。在本文中,作者通过改变玻璃组分中碱土金属的种类(等摩尔量替换)来探寻钼酸盐溶解度与玻璃成分的关系。同时,为了更好地理解钼酸盐在玻璃中的溶解和嵌入机制,作者也对加入钼酸盐后玻璃的结构和性质的变化进行了研究。但是,必须指出的是,本文只是对钼酸盐自身,在可能用于核废料玻璃化的玻璃成分中的溶解进行了初步研究,并未使用真正的或者模拟的核废料成分。

2 实验

$50\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{AeO}$ 为本文所研究的玻璃成分(mol%),其中Ae为碱土金属元素Mg, Ca, Sr, Ba或者其中两者相结合; $x \text{ mol}\%$ 的 MoO_3 加入到 $100 \text{ mol}\%$ 的玻璃之中。 MoO_3 加入量由 $1 \text{ mol}\%$ 开始逐渐增加(每次增量为 0.5 或者 $1 \text{ mol}\%$)直到

所得玻璃出现明显分相为止。

表 1 列出了本实验中所制备的样品的理论成分。本实验所用原材料为石英细颗粒、硼酸(H_3BO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、碳酸锶(SrCO_3)、碳酸钡(BaCO_3)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)和三氧化钼(MoO_3)，所有原料均为实验试剂纯度(LR)。

表 1 所设计的不同基准玻璃的组分 (mol%)

Table 1 Nominal compositions of base glasses (mol%)					
Samples	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	$x \text{ MoO}_3$
MBS- $x\text{M}$	50	15	15	20MgO	0~4
CBS- $x\text{M}$	50	15	15	20CaO	0~4
SBS- $x\text{M}$	50	15	15	20SrO	0~3
SBBS- $x\text{M}$	50	15	15	12SrO 8BaO	0~3
BBS- $x\text{M}$	50	15	15	20BaO	0~2.5

首先根据计算称量制备 50 g 玻璃产品所需要的各种原料试剂,并将其充分混合。在玻璃烧制过程中,先将混合均匀的原料置入莫来石坩埚之中,然后将坩埚放入电炉内以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度加热到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 3 h。之后,玻璃熔液被倒入提前预热的不锈钢长条形模具之中,并迅速转移到退火炉中,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 后以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至室温。

玻璃密度测试采用阿基米德方法(水为媒介)。之后玻璃样品被部分切成 5 mm 厚的玻璃薄片;这些玻璃薄片的上表面经 1200 目 SiC 磨纸打磨,并在清洗和干燥后用做拉曼光谱(Reinshaw in Via Raman Spectrometer)测试。所用光源为 514.5 nm 绿光,功率为 20 mW,扫描范围为 $0\sim 2000\text{ cm}^{-1}$,步长为 1 cm^{-1} ,每个样品重复扫描 10 次取累积图谱。一些切片则被冷镶入树脂之中,再进一步用金刚石悬浮液抛光至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 后喷碳做扫描电镜(SEM, FEI, Inspect F)和成分分析(EDX)。同时,另外的部分玻璃被砸成碎片,然后研磨至粉末,再筛选至 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下;收集到的玻璃粉末用来做 XRD 和 DTA 测试。XRD 所用仪器为 Siemens D5000X 射线衍射仪,操作条件为 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{ }\text{\AA}$), 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 $2\theta=10\sim 60^\circ$;步长为 0.05° ;停留时间为 7 s。DTA 所用仪器为 Perkin Elmer STA8000,测试中采用铂金坩埚和静态气流,样品粉末从室温以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,得到加热过程中的 DTA 曲线。热重分析(TGA)随 DTA 测试同时进行。此外,少量玻璃粉末被收集并放入玛瑙研钵之中,在丙酮溶液中继续研磨 20 min 后将一滴溶液滴到喷碳的铜网之上,待

风干后做透射电镜(TEM, Philips 420)分析。

3 结果与讨论

3.1 MoO_3 溶解度

为了方便表征玻璃组分,本文以 MoO_3 和 MoO_3 溶解度表示玻璃中的钼酸盐及其溶解度。本文中, MoO_3 溶解度定义为某一玻璃组分在保持均一性的前提下所能溶解的最高 MoO_3 含量,其数值由 EDX 成分分析所得。根据对所得到的硼硅酸盐玻璃的成分分析,在玻璃制备过程中 MoO_3 含量的损失极为有限,所以在均一的玻璃中 MoO_3 的溶解度与 MoO_3 的添加量基本一致。在其它玻璃组分不变的情况下,碱土金属元素的改变导致硼硅酸盐玻璃中 MoO_3 的溶解度发生显著变化: MoO_3 溶解度随着碱土金属元素从 Ba 向 Ca 变化而递增,但是当玻璃中碱土元素为 Mg 时又急剧下降,如图 1 所示。在所研究的玻璃成分中,Ca 对 MoO_3 的溶解促进作用最为明显: CBS 玻璃的 MoO_3 溶解度为 2.84 mol%。

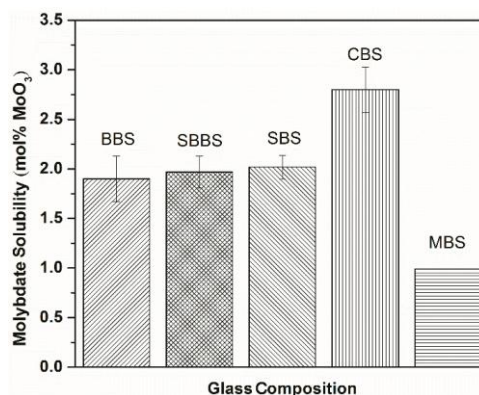


图 1 不同玻璃组分的 MoO_3 溶解度 (MBS 玻璃在 1 mol% MoO_3 增量时已出现分相,故认为其 MoO_3 溶解度低于 1 mol%)

Fig. 1 MoO_3 solubility in borosilicate glass with varying alkaline earth species (MoO_3 solubility in MBS glasses is regarded to be less than 1 mol% as MBS-1M glass has already phase separated)

本实验中所得到的最高 MoO_3 溶解度较之前其它的硼硅酸盐玻璃成分略有提升,但是差距不大^[13]。而 MoO_3 溶解度随玻璃中碱土金属元素的变化则与文献^[18-19]里的变化规律不完全相同。虽然都是研究碱土金属对 MoO_3 溶解度的影响,但是文献中所研究的对象为铝硅酸盐玻璃。本文与之相同的结果是 MoO_3 溶解度都随着碱土金属由 Ba 到 Ca 而增加,而与之不同的是,当碱土金属元素为 Mg 时,镁铝硅酸盐玻

璃显示极高的 MoO_3 溶解度 (5.34 mol%), 而本实验中的镁硼硅酸盐玻璃 (MBS) 的 MoO_3 溶解度小于 1 mol%。此显著差异的最大可能性来自于本实验玻璃组分中的大量 Na_2O (上述文献玻璃中不含钠)。在玻璃熔体冷却过程中, MoO_4^{2-} 可以与 Na^+ 和 Mg^{2+} 同时析出形成钼酸钠镁固溶体 (见 3.2 XRD 结果与讨论部分)。而如果玻璃组分中不含钠, 则在 MoO_4^{2-} 析出时只能与 Mg^{2+} 结合生成钼酸镁。这两者的结晶倾向差异有可能是导致两者 MoO_3 溶解度迥异的主要原因。

3.2 玻璃密度

玻璃的密度也随着玻璃内 MoO_3 含量的不同而变化。如图 2 所示, 对于所有玻璃组分来说, MoO_3 的加入都使其密度有所增加。这主要是因为相对于其它玻璃成分, MoO_3 的相对质量较高, 因而提高了玻璃网络的平均质量。但是, 在出现分相之后, 样品的密度变化相当不一致, 这可能与形成的不均一相有关。

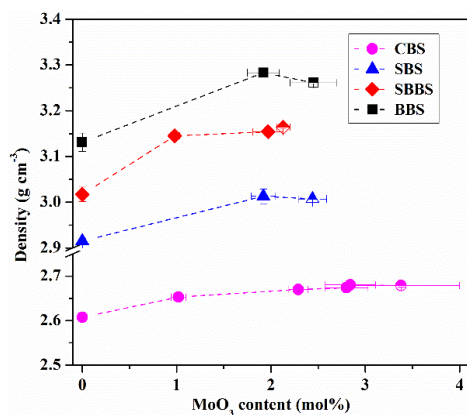


图 2 玻璃密度的变化与 MoO_3 添加量的关系 (半空符号表示该样品不均一)

Fig. 2 Variation of density of borosilicate glasses with different MoO_3 content (Half-solid symbols represent inhomogeneous samples)

3.3 XRD 衍射图谱

MBS-1M 玻璃的 XRD 图谱 (图 3) 显示其具有完全的无定形性特征, 尽管从外观上看其已产生分相。随着 MoO_3 添量的增加, XRD 图谱中的晶体峰越发明显。在这些晶体峰中, 位于 $2\theta=15.1^\circ; 18.9^\circ; 20.1^\circ; 20.7^\circ; 22.7^\circ; 23.5^\circ; 26.0^\circ; 28.5^\circ; 29.7^\circ; 30.6^\circ$ 和 31.3° 的峰与钼酸钠镁 [$\text{Na}_{2.4}\text{Mg}_{0.8}(\text{MoO}_4)_2$, PDF No. (2012) 00-030-1211] 的衍射峰一致; 位于 $2\theta=17.1^\circ; 27.8^\circ; 32.7^\circ; 43.0^\circ; 49.1^\circ$ 和 53.2° 的衍射峰则属于 Na_2MoO_4

晶体。如前所述, 钼酸钠镁固溶体的形成可能是导致 MBS 玻璃的 MoO_3 溶解度如此之低的原因, 因为在不含钠的镁铝硅酸盐玻璃中 MoO_3 溶解度远高于其它碱土金属铝硅酸盐。并且即使 MoO_3 继续过量, 在最终的分离相中也没有发现 MgMoO_4 晶体。

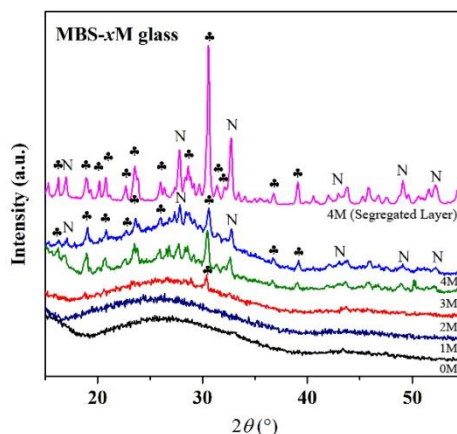


图 3 含 MoO_3 的 MBS 玻璃的 XRD 图谱 (“*” — $\text{Na}_{2.4}\text{Mg}_{0.8}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的衍射峰, “N” — Na_2MoO_4 晶体的衍射峰)

Fig. 3 XRD patterns of MBS glasses with different MoO_3 additions

(“*” — peaks assigned to $\text{Na}_{2.4}\text{Mg}_{0.8}(\text{MoO}_4)_2$ crystals; “N” — peaks assigned to Na_2MoO_4 crystals)

与 MBS 玻璃不同, CBS 玻璃在加入 3 mol% MoO_3 后仍能保持均一的无定形态。但是当 MoO_3 加入量增至 3.5 mol% 时, CBS 玻璃内部开始产生分相。如图 4 所示 CBS-3.5M 玻璃中含有大量的结晶相。根据对比, 这些结晶相主要以 CaMoO_4 晶体为主, 兼有少量的 Na_2MoO_4 晶体。这表明, 相较于 Na^+ 、 MoO_4^{2-} 在析出时更倾向于与 Ca^{2+} 结合成 CaMoO_4 的形式。同时, 在析出相中也没有发现钼酸钙钠固溶体, 这使得 CBS 玻璃的 MoO_3 溶解度大幅提高。与此同时, 如果玻璃熔体中的 MoO_3 含量过多, 则剩余的 MoO_3 不能溶于熔液, 而是以 Na_2MoO_4 的形式浮在熔液之上。所以在 MoO_3 明显过量的几个玻璃样品的 XRD 图谱中, Na_2MoO_4 的衍射峰均较为明显。根据玻璃中的 MoO_3 溶解度定义, MoO_3 应当完全溶于熔液中且在玻璃产品中不产生分相, 因此, 实际上控制玻璃中的 MoO_3 溶解度的主要因素为玻璃熔体溶解的 MoO_3 在冷却过程中的析出行为。这一数值比玻璃熔液所能溶解的 MoO_3 含量要略低。

尽管在冷却过程中会产生 CaMoO_4 析晶现象, 但是很多学者^[12,15,17]并不认为 CaMoO_4 会严重危及核废

料玻璃的化学稳定性和耐腐蚀性,因为 CaMoO_4 本身比较稳定且难溶于水。然而,在实际过程中并不能保证析出的钼酸盐完全是 CaMoO_4 ,因此使用不产生析晶的玻璃成分和加载量还是相对稳妥一些。

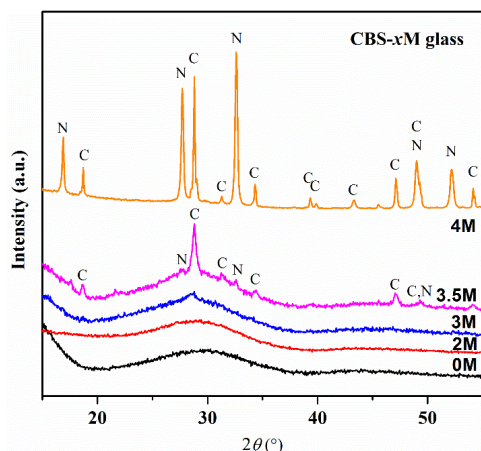


图 4 含 MoO_3 的 CBS 玻璃系列的 XRD 图谱 (“C”- CaMoO_4 晶体的衍射峰,“N”- Na_2MoO_4 晶体的衍射峰)

Fig. 4 XRD patterns of CBS glasses with different MoO_3 additions (Peaks marked with “C” and “N” assigned to CaMoO_4 and Na_2MoO_4 crystals, respectively)

3.4 拉曼光谱

在玻璃中加入 MoO_3 会导致其拉曼光谱发生显著变化。如图 5 所示,在 CBS 玻璃系列中, MoO_3 的加入产生了两个拉曼特征峰:一个以 911 cm^{-1} 为中心的较强的散射峰和另一个以 321 cm^{-1} 为中心的较弱的散射峰。同时,这些峰的强度随着玻璃中 MoO_3 含量的增加而增加,但是这些峰的位置并不随 MoO_3 含量的变化而偏移。这两个拉曼峰分别对应于 MoO_4^{2-} 离子中的延伸振动 (Stretching) 和弯曲振动 (Bending) 模式,显示了在玻璃网络中 Mo 主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在。这符合在氧化气氛或者中性气氛中制备的玻璃中钼元素的特征。而这两个峰均呈无定形峰状则显示 MoO_4^{2-} 完全溶解于玻璃网络之中 (原来相邻但独立的属于不同对称振动模式的拉曼峰因为玻璃的无序排列而发生对称偏移并重叠在一起)。

从 CBS-0M 到 CBS-2.5M,这两个峰都以较宽的形态存在,说明在此时玻璃中的 MoO_4^{2-} 完全以无定形态存在;然而,从 CBS-3M 开始,随着 MoO_3 含量的增加,在 $390, 789, 843$ 和 874 cm^{-1} 的位置上开始出现较为尖锐的拉曼峰。这些峰与 CaMoO_4 晶体

的拉曼特征峰相吻合,因此可以认为在刚开始产生分相时多余的 MoO_4^{2-} 离子主要是与 Ca^{2+} 离子结合。对于 MoO_3 明显过量的 CBS-4M 样品,从其表面剥离的不溶物质的拉曼光谱与 Na_2MoO_4 晶体的拉曼光谱相近,而其玻璃体本身的拉曼光谱则表明玻璃内部的析出相有且仅有 CaMoO_4 。这说明,在熔融状态下,多余的 MoO_3 主要以钠盐的形式存在;而在玻璃熔液冷却过程中,由于 MoO_3 溶解度随着温度的降低而降低,原本的饱和熔液中的 MoO_4^{2-} 会以 CaMoO_4 形式析出。两者相互独立并不互为影响。

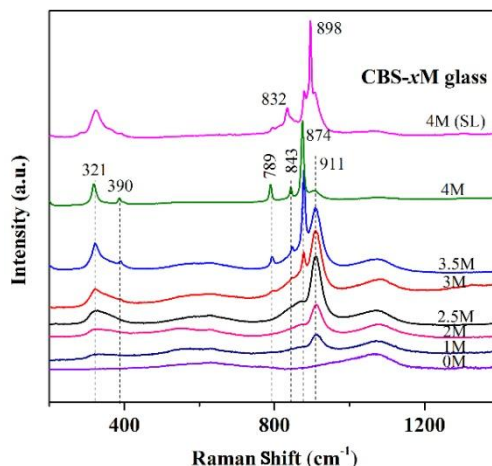


图 5 CBS- MoO_3 玻璃系列的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of CBS glasses with different MoO_3 additions

类似的结果也发现于含锶玻璃 SBS、含锶钡玻璃 SBBS 和含钡玻璃 BBS 的拉曼光谱 (图 6)。但值得注意的是 SBBS 玻璃中析出相中 MoO_4^{2-} 拉曼峰的位置。SBBS 和 BBS 玻璃中析出相的 ν_1 频率均为 893 cm^{-1} ,而 SBS 玻璃的析出相的 ν_1 频率均为 887 cm^{-1} 。这表明, MoO_4^{2-} 在从同时含有 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子的玻璃网络中析出时有可能更倾向于与 Ba^{2+} 离子结合。

图 7 展示了不同玻璃组分的拉曼光谱中 MoO_4^{2-} 峰的中心位置。可以看出, MoO_4^{2-} 拉曼峰的中央频率随着玻璃中的碱土金属元素自 MgO 向 BaO 变化而呈线性递减趋势。这种递减趋势是因为随着离子半径的增加,碱土金属离子对周围 MoO_4^{2-} 离子的变形作用加强,从而导致 MoO_4^{2-} 的拉曼散射频率降低。而与析出相的拉曼峰不同的是,当 SrO 和 BaO 同时存在时,无定形 MoO_4^{2-} 峰的位置介于 SBS 玻璃 (900 cm^{-1}) 和 BBS 玻璃 (904 cm^{-1}) 之间。这表明在玻璃网络中,

MoO_4^{2-} 离子既可以跟 Sr^{2+} 也可以跟 Ba^{2+} 相连, 并不显示强烈的阳离子选择性; MoO_4^{2-} 离子仅仅在析出时表现有阳离子选择性。

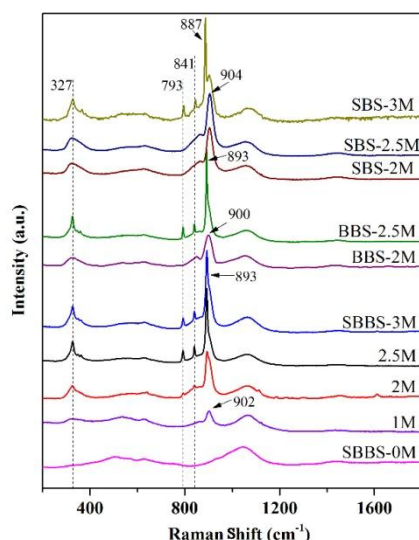


图 6 SBS, SBBS 和 BBS 玻璃系列的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of SBS, SBBS and BBS glass series with different additions of MoO_3

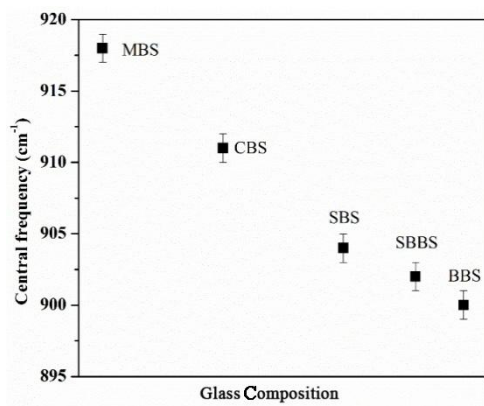


图 7 不同组分玻璃中的 MoO_4^{2-} 拉曼峰位置

Fig. 7 The central frequency of Raman bands assigned to MoO_4^{2-} stretching vibrations of different glasses

3.5 DTA 曲线

所制备的含钼玻璃均显示良好的热稳定性, 如图 8 所示, 直到玻璃转变温度 T_g 。在加入 1 mol% MoO_3 后 CBS 玻璃的 T_g 从 573 °C 迅速下降到 559 °C, 之后随着 MoO_3 含量的增加 T_g 继续缓慢下降, 直到 CBS-3.5M 玻璃的 548 °C。CBS-4M 样品严重分相, 其 DTA 曲线在 458 °C 时出现第一个吸热峰, 原因未明。 T_g 的降低表明随着 MoO_3 含量的增加, 玻璃网络

的聚和度开始降低, MoO_4^{2-} 的嵌入破坏了玻璃网络原有的连接模式。

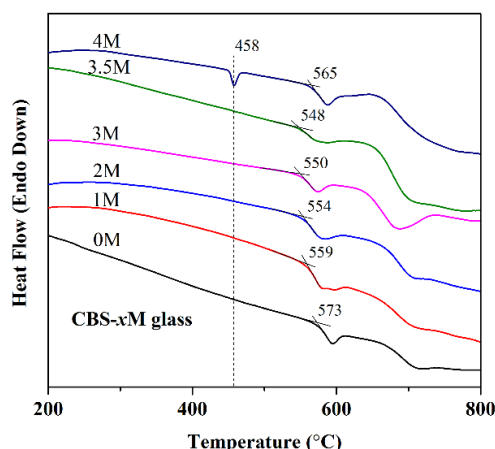


图 8 不同 MoO_3 含量的 CBS 玻璃 DTA 曲线

Fig. 8 DTA curves of CBS glasses with different MoO_3 additions

同时, 值得注意的是在玻璃转变峰后出现的玻璃结晶峰。所有玻璃均显示较为平缓的玻璃结晶峰, 表明所制备的玻璃在加热过程中去玻璃化过程比较缓和, 有利于核废料玻璃化处理。

3.6 扫描电镜照片

CBS 玻璃系列从 CBS-3.5M 样品开始出现不均一性: CBS-3.5M 样品在熔融状态下仍为均一, 但在冷却过程中玻璃内部产生分相, 使得最终的产品呈乳浊状; CBS-4M 样品则在熔融状态下已经有不溶物质, 冷却后的最终产品为夹杂着白色覆盖层的乳浊玻璃。图 9a 和 9b 分别为 CBS-3.5M 和 CBS-4M 样品中析出相的 SEM 图片。两块玻璃的析出相特点类似, 均呈水滴状或者球状且随机分布于玻璃基体之内; 但是 CBS-4M 样品的析出相略大, 大部分直径小于 1 μm , 而 CBS-3.5M 样品的析出相较小, 大部分直径小于 500 nm。同时, 这些析出相的形貌特征也表明, 它们形成于熔体冷却过程中, 通过液态分相的方式从熔体内部分离, 并在随后的冷却过程中开始结晶, 最终在玻璃基体内呈现水滴形状并随机分布。

由于析出相尺寸较小 ($\leq 1 \mu\text{m}^2$), 所以本实验所用 EDX 难以测量其准确成分。但是通过对析出相和玻璃基体的 EDX 图谱对比 (图 10), 可以看出析出相比玻璃基体含有更丰富的 Mo 和 Ca。据此可认为这些析出相很有可能为 CaMoO_4 。这一结果与 XRD 结果基本一致, 表明在析出过程中 MoO_4^{2-} 离子更倾向于与 Ca^{2+} 离子结合。

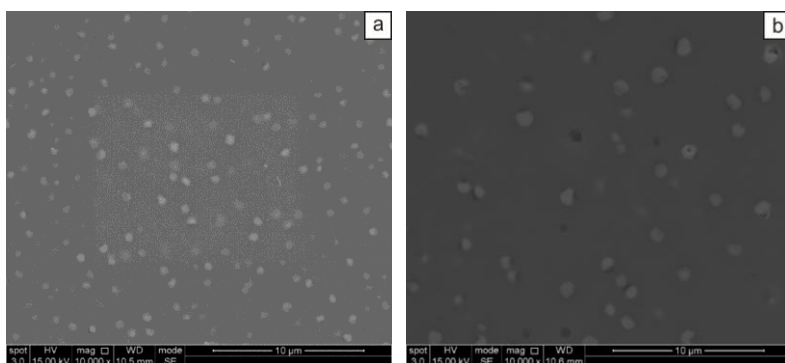


图 9 CBS-3.5M (a) 和 CBS-4M (b) 样品的扫描电镜照片

Fig. 9 SEM images of CBS-3.5M (a) and CBS-4M (b) samples

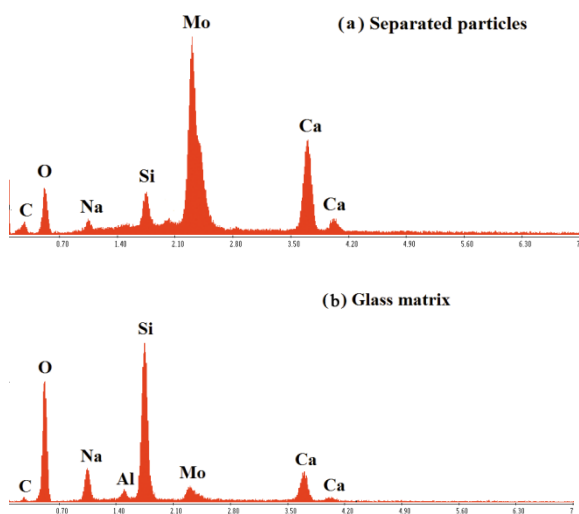


图 10 CBS-4M 析出相 (a) 和玻璃基体 (b) 的 EDX 图谱

Fig. 10 EDX spectra of separated particles (a) and glass matrix (b) of CBS-4M sample

3.7 透射电镜照片

透射电镜结果证明了玻璃基体内的分离相为晶体析出相，而不是因为硼硅酸盐玻璃网络本身的不均一所导致的分相。图 11 为 CBS-4M 样品的透射电镜照片及电子衍射斑点。可以看到，除了在扫描电镜照片中能看到的较大的析出颗粒，在透射电镜照片中还能看到在玻璃基体内还有较小的析出颗粒存在。这种尺寸的差异可能是由于析出时间和程度的不同所造成的：在液态分相过程中这些小的颗粒可能还来不及聚集在一起成为大颗粒，其主体玻璃就已经冷却成为固态。同时，这些小颗粒的衍射斑点符合四方晶系的 CaMoO_4 的 [201] 或者 [110] 轴特

征，表明这些析出相仍为 CaMoO_4 。

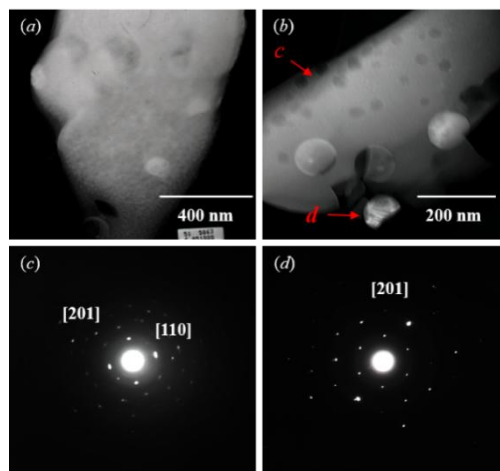


图 11 CBS-4M 样品的透射电镜照片 (a~b) 及析出颗粒的衍射斑点 (c~d)

Fig. 11 TEM images of CBS-4M sample pieces (a~b) and diffraction patterns of separated particles (c~d)

4 结 论

本文研究了 MoO_3 在硼硅酸盐玻璃中的溶解度与玻璃中碱土金属元素的关系。当碱土金属元素为 Ca 时， MoO_3 溶解度最高，为 2.84 mol%。溶解于玻璃中的钼酸根离子呈无定形态，但是当其含量略超过其溶解度时会在玻璃冷却过程中形成钼酸盐晶体相。这些晶体相大多为球状或水滴状，直径小于 $1 \mu\text{m}$ 且与 MoO_3 过量程度有关，并且随机分布于玻璃基体之内。根据形貌特征判断，它们形成于液态分相并在之后开始结晶。除了含镁玻璃之外，其它玻璃中刚开始的析出相均为碱土金属钼酸盐；只有

当 MoO_3 继续过量时才会在玻璃表面会形成一层钼酸钠覆盖层。

MoO_3 在玻璃中主要以 MoO_4^{2-} 形式存在。拉曼光谱会在 320 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 附近出现两个强烈的散射峰，并且这些峰的强度会随着玻璃中 MoO_3 含量的增加而增加。这些峰的位置随着玻璃中碱土金属元素种类的变化而偏移，表明玻璃网络中 MoO_4^{2-} 与碱土金属离子关系紧密。 MoO_3 的加入也导致玻璃转变温度降低，说明玻璃网络的聚合度随着 MoO_4^{2-} 的嵌入会有所降低。此外，玻璃的密度也会随着 MoO_3 的加入而增加。

参考文献 References

- [1] Wilson P D. *The Nuclear Fuel Cycle: from Ore to Waste* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [2] Ojovan M I, Lee W E. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [3] Donald I W. *Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes* [M]. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010:1-31.
- [4] Lutze W, Ewing R C. *Radioactive Wasteforms for the Future* [M]. Amsterdam: North Holland, 1988.
- [5] Ojovan M I. *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies* [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011: 1-17.
- [6] Dunnett B F, Gribble N R, Short R J, et al. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology* [J], 2012, 54: 166-171.
- [7] DoQuang R, Petitjean V, et al. *Vitrification of HLW Produced by U-Mo Fuel Reprocessing in COGEMA's Cold Crucible Melter* [C]. Tucson: WM'03 Conference, 2003.
- [8] Volkovich V A. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2003, 323: 93-100.
- [9] Jiang J, May I, Sarsfield M J, et al. *Journal of Solution Chemistry* [J], 2005, 34: 443-468.
- [10] Short R J. *Thesis for Doctorate* [D]. Sheffield: University of Sheffield, 2004.
- [11] Short R J, Hand R J, Hyatt N C et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2005, 340: 179-186.
- [12] Taurines T, Boizot B. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2011, 357: 2723-2725.
- [13] Caurant D, Majerus O, Fadel E, et al. *Journal of American Ceramic Society* [J], 2007, 90: 774-783.
- [14] Caurant D, Majerus O, Fadel E, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2010, 396: 94-101.
- [15] Schuller S, Pinet O, Grandjean A, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2008, 354: 2-9.
- [16] Chouard N, Caurant D, Majerus O, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2011, 357: 2752-2762.
- [17] Magnin M, Schuller S, Mercier C, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94: 4274-4282.
- [18] Tan S, Ojovan M I, Hyatt N C, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2015, 458: 335-342.
- [19] Tan S, Ojovan M I, Hyatt N C, et al. *MoO₃ Incorporation in Alkaline Earth Aluminosilicate Glasses* [C]. Boston: MRS Fall Meetings, 2014.

(编辑 吴琛)