

模拟高放玻璃固化体在多重介质下的腐蚀行为

华小辉, 游新锋, 李 腾, 张振涛

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:考察了模拟高放玻璃固化体在多重介质下关键元素的浸出和玻璃表面的腐蚀行为。在 90 °C 下, 北山二长花岗岩、高庙子膨润土和北山地下水按一定质量比加入微型反应釜中, 将玻璃片放入膨润土中, 反应从 7 d 持续至 720 d。利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)/电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析溶液中元素的浸出浓度。采用扫描电子显微镜和电子能谱分析玻璃断面的形貌和腐蚀界面的元素分布。结果表明, 玻璃体腐蚀实验 180 d 后, 各元素的浸出浓度趋近饱和。玻璃的腐蚀在初期较为缓慢, 90 d 后在玻璃表面有明显的腐蚀层形成。实验 360 d 后, 玻璃表面发生非均匀腐蚀, 在断面形成楔形的腐蚀区域。在多重介质下, 玻璃体的平均腐蚀速率为 0.4 $\mu\text{m}/\text{d}$ 。

关键词:高放玻璃固化体; 多重介质; 元素浸出; 腐蚀

中图分类号: TL941.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)05-0484-08

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018043

Corrosion Behavior of Simulated HLW Glass in Multimedia Environment

HUA Xiao-hui, YOU Xin-feng, LI Teng, ZHANG Zhen-tao

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The release of key elements and corrosion behavior of simulated HLW glass were investigated in multimedia environment. Beishan monzonitic granite, Gaomiaozi bentonite and simulated Beishan underground water were added to the micro-reactor at a certain mass ratio, while the glass piece was placed in bentonite at 90 °C. The reaction lasted from 7 days to 720 days. The leaching concentration of the elements in solution was analyzed using ICP-MS/AES. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometer were utilized to determine the cross-section morphology of the glass and the elemental distribution of the corrosion interface. The results show that the leaching concentrations of the elements approach saturation after 180 days' experiment. The initial corrosion of glass is not obvious, while there exists a clear corrosion layer after 90 days. After 360 days' experiment, heterogeneous corrosion occurs on the glass surface and wedge-shaped corrosion area forms on the corrosion interface. The average corrosion rate of the glass is 0.4 $\mu\text{m}/\text{d}$ in multimedia environment.

Key words: HLW glass; multimedia; release of element; corrosion

收稿日期: 2018-06-26; 修订日期: 2018-08-31

作者简介: 华小辉(1982—), 男, 湖北随州人, 博士, 从事放射性废物处理与处置工作, E-mail: xiaohh818@163.com

网络出版时间: 2019-05-31; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190531.1339.008.html>

高放废物(HLW)玻璃固化体放射性强、毒性大、核素半衰期长、发热量高,安全处置难度极大。目前世界各国对高放玻璃体均采用多重屏障介质的深地质处置方式,将高放废物玻璃固化体置于包装容器、缓冲回填材料和围岩等构成的多重屏障中以阻滞放射性核素对环境的危害^[1]。由于地质处置体系复杂,时间跨度大,核素种态多,影响因素复杂,高放玻璃体的安全处置是人类面临的巨大难题。玻璃体中核素的浸出速率是评价高放处置安全的重要数据,而玻璃体中核素的浸出是伴随着玻璃腐蚀的过程,其浸出速率很大程度上取决于玻璃的腐蚀行为。研究玻璃体在地质处置多重介质下的腐蚀行为,对预测玻璃体中核素的浸出速率有十分重要的意义。

玻璃固化体在地质处置条件下的腐蚀行为,是一个漫长而复杂的过程,目前国际上公认的三个主要反应过程^[2-4]有:(1)水分子首先扩散至玻璃固化体表面,并同玻璃固化体表面离子发生交换作用,然后扩散至内层,使玻璃表面形成一个碱贫化区;(2)水分子扩散进入玻璃固化体发生水化作用,二氧化硅溶解形成硅酸,导致玻璃体结构的溶解,引起玻璃固化体中包容核素的浸出,同时在玻璃表面形成胶体层;(3)在过饱和条件下一些二次沉积相、结晶相以及无定形物在玻璃固化体表面沉积,形成由无定形物组成的沉积层。为探索高放玻璃体在地质处置条件下的腐蚀行为,国内主要考察了水溶液内玻璃体的元素浸出和腐蚀行为。如中国原子能科学研究院张华等^[5-6]研究了不同温度下、模拟高放玻璃固化体在纯水和地下水浸泡下的浸出行为,开展了在模拟低氧地下水中高放玻璃固化体的长期蚀变行为,还开展了部分模拟计算研究等。随着国内围绕高放废物地质处置库选址工作的开展,以甘肃北山地区二长花岗岩为代表的围岩和以内蒙古高庙子膨润土为代表的缓冲材料逐渐成为高放处置的研究对象^[7-8]。文献^[9-10]研究了各种核素在花岗岩、膨润土等介质中的迁移行为。目前国内针对高放玻璃体的研究涉及围岩、缓冲材料等介质的还很少,围岩、缓冲屏障材料和包装容器等介质对玻璃腐蚀的影响还不明确。而法国等建立了模拟地质处置试验装置并考察了多重屏障下玻璃固化体的腐蚀^[11-12],相关研究已持续了近三十年,为预测玻璃体的长期处置行为积累了丰富的实验数据。

本工作拟以我国某军工高放玻璃固化体和甘

肃北山地区的处置环境为研究对象,建立模拟地质处置的多重介质浸泡实验装置,借此考察在包装容器失效情况下,模拟高放玻璃固化体在多重介质作用下元素浸出和表面腐蚀行为,以获得模拟高放玻璃体在多重介质下的腐蚀速率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

用于玻璃体和模拟北山地下水制备的化学试剂均为分析纯,国药集团北京化学试剂公司产品。金属片采用我国西南某厂模拟高放玻璃金属容器材料。

JSM-6360lv型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;X-MAN型能量色散X射线光谱仪(EDX),英国牛津公司;Eclips LV100-DU型金相显微镜,日本尼康公司;X-Series II电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、iCAP7000型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),美国赛默飞世尔科技有限公司;ISOMET5000型精密切割机、ECOMET300型全自动抛光机,美国标乐公司;DT5-6C离心机,江苏无锡仪器有限公司;HY-4振荡器,金坛市荣华仪器制造有限公司;SSX-16-13高温箱式熔炉,上海实验电炉厂;ABS-204万分之一电子天平,瑞士梅特勒公司;SO-16球磨机,海宁新华医疗器械厂;Y100鄂式破碎机,浙江上虞市实验机械厂;FW400A粉碎机,北京中兴伟业仪器有限公司;D/max-rA型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司;KC-300T振筛机,北京开创同和科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 模拟高放玻璃固化体的制备 模拟高放玻璃固化体的化学组成和配方列入表1。按照表1

表1 模拟高放玻璃组成及配方
Table 1 Composition and formula of simulated HLW glass

组分	w/%	组分	w/%
SiO ₂	44.89	Cs ₂ O	0.01
B ₂ O ₃	12.26	SrO	0.01
Na ₂ O	11.58	Fe ₂ O ₃	3.40
Li ₂ O	2.18	V ₂ O ₅	1.50
Al ₂ O ₃	5.09	Sb ₂ O ₅	0.50
CaO	6.72	CeO ₂	1.96
MgO	4.37	Re ₂ O ₇	0.04
BaO	3.51	其他	2.50

的配比准确称取各试剂,混合均匀;将混匀的粉料倒入球磨机中,研磨 2 h,取出粉料装入刚玉坩埚内,后置于高温熔炉箱内,按照表 2 设定好的升温程序熔制;将玻璃浆从坩埚中倒入预热至 500 °C 的石墨模具内,冷却、脱模后,将玻璃块放入 500 °C 的退火炉内,退火 2 h 后,自然冷却至室温。根据实验需要将玻璃块切割、磨抛成需要的尺寸,或粉碎筛分成粒径为 74~149 μm 粉料使用。

表 2 玻璃熔制升温程序
Table 2 Melting procedure of glass

温度/°C	时间/min	温度/°C	时间/min
室温~200	30	690~800	110
200~550	30	800~1150	60
550~690	30	1 150	>120

1.2.2 多重介质和模拟北山地下水的制备

(1) 花岗岩

采用的花岗岩为甘肃北山地区 10# 孔二长花岗岩,粉碎至粒径为 177~250 μm。经粉末 X 射线衍射仪定量分析,该二长花岗岩主要矿相为钾长石($w=30\%$)、钠长石($w=39\%$)、石英($w=25\%$)和黑云母($w=6\%$)。

(2) 膨润土

所采用的膨润土为内蒙古高庙子钠基膨润土,其化学组成和物化性质测量依据相关标准^[13-14]列入表 3 和表 4。实验中所有膨润土均采用振筛机进行筛分,取粒径小于 75 μm 的样品使用。经 XRD 定量分析,高庙子钠基膨润土的主要矿相为沸石($w=91\%$)、石英($w=9\%$)。

表 3 高庙子钠基膨润土的组成

Table 3 Composition of GMZ Na-bentonite

组分	w/%	组分	w/%
SiO ₂	70.17	MgO	2.49
Al ₂ O ₃	13.51	K ₂ O	1.37
Fe ₂ O ₃	1.69	Na ₂ O	2.03
FeO	0.31	MnO	0.020
CaO	1.90	P ₂ O ₅	0.054
TiO ₂	0.16	L. O. I	6.23

注:L. O. I 是原料的烧失量,也称灼热减量

(3) 模拟北山地下水的制备

模拟北山地下水根据 BS03 井地下水成分^[10],

用去离子水和化学试剂进行配制,模拟北山地下水的化学组成列入表 5,其 pH 值在 7.80~7.85。

表 4 高庙子钠基膨润土的物化性质

Table 4 Physical properties of GMZ Na-bentonite

10 ⁻² 离子交换容量/(mmol·g ⁻¹)				pH
E(K ⁺)	E(Na ⁺)	E($\frac{1}{2}$ Ca ²⁺)	总阳离子	
0.62	30.84	13.58	54.24	10.1

表 5 模拟北山地下水主要化学组分

Table 5 Composition of simulated Beishan underground water

组分	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	组分	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$
Na ⁺	1 110	HCO ₃ ⁻	142
K ⁺	7.89	CO ₃ ²⁻	ND
Ca ²⁺	33.9	NO ₃ ⁻	30.2
Mg ²⁺	12.2	SO ₄ ²⁻	0.32
Fe(总)	0.25	SiO ₂ (总)	646
F	0.02	Cl ⁻	1 134

注:pH 为 7.80~7.85;ND 表示低于检出限

1.2.3 实验装置和实验过程 为模拟高放玻璃固化体地质处置环境,考察多重介质下玻璃固化体的腐蚀行为,将花岗岩、膨润土和北山地下水引入浸泡实验,膨润土和花岗岩与地下水作用会引起溶液组分的变化,进而改变玻璃在地下水中的腐蚀,鉴于此建立了静态浸泡实验装置,示意图示于图 1。依次准确称取 5.00 g 粒径为 180~250 μm 的花岗岩、粒径为 75 μm 以下的膨润土 25.0 g,向聚四氟乙烯瓶内加入粒径为 75~150 μm 模拟高放玻璃粉末 0.200 g,模拟地下水 40.0 mL,则

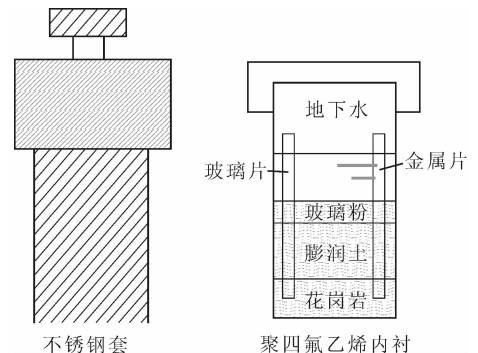


图 1 多重介质下静态浸泡实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of static leaching test device in multimedia environment

玻璃粉表面积(S)与浸泡剂体积(V)之比为 100 m^{-1} ;然后将玻璃片与金属片一并放入聚四氟乙烯瓶密封后在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行静态浸泡试验,按一定时间周期进行取样。同时,进行了玻璃样片在模拟北山地下水中浸泡对比实验,其实验装置与图 1 相比省去了膨润土、金属片和花岗岩。浸泡条件为温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/V=100\text{ m}^{-1}$,浸出时间为 90、180、360、540、720 d。

1.2.4 元素浸出浓度的测定 定期将聚四氟乙烯容器打开,将玻璃样片和金属片取出,将容器内剩余物质取出置于聚丙烯烧杯中,加入 360 mL 去离子水,搅拌 30 min 后,取部分溶液在离心机上 $6\ 000\text{ r/min}$ 下离心 30 min 后,将上清液用 $0.22\ \mu\text{m}$ 的水性过滤膜过滤后用 ICP-MS/AES 分析 Ce、Cs、Sr、Re、B、Si 等元素的浓度。玻璃粉中各元素的归一化浸出速率按照公式(1)计算。

$$NR(i) = \frac{m_i}{w_i S t} \quad (1)$$

其中:NR(i), i 元素的归一化浸出速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; m_i , 浸出液中 i 元素的质量, g ; w_i , i 元素在玻璃固化体中的质量分数; S , 玻璃粉末的表面积, m^2 ; t , 浸出时间, d 。

1.2.5 玻璃固化体腐蚀产物分析 将玻璃样片用去离子水清洗干净后,垂直放到样品杯中,在样品杯中注入环氧树脂液体,样品杯放到烘箱中 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 12 h 以便环氧树脂固化。待环氧树脂固化后,放到切片机上切割,其中一部分样品放到磨片机上依次用 600 #、800 #、1 200 # 的砂纸进行研磨,以获得较平整光滑的玻璃腐蚀横截面。采用扫描电镜和电子能谱分别测定玻璃样片腐蚀层厚度及各元素在腐蚀界面的分布。

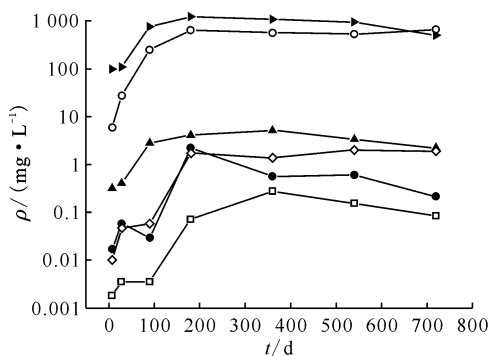
2 结果和讨论

2.1 玻璃固化体关键元素的浸出

首先,对模拟高放玻璃固化体在多重介质下的浸泡液取样并采用 ICP-MS/AES 分析各元素的浸出浓度,结果示于图 2。由图 2 可知:大多数元素的浸出浓度在 180 d 达到饱和,其中 Si 和 B 的浸出浓度较高,接近 $1\ 000\text{ mg/L}$; Sr、Re、Ce 的浸出浓度居中,约为 1 mg/L ; 而 Cs 的浸出浓度最低,低于 0.1 mg/L 。继续浸泡,360 d 后 B、Re、Si 浓度保持在一定范围,而 Ce、Sr、Cs 等浓度呈下降趋势。

由于膨润土和花岗岩中组成复杂,两种材料

的浸出组分可能会对玻璃固化体中浸出元素的测定构成干扰,因此进行了空白对比实验。分别采用去离子水和膨润土+花岗岩+去离子水两种形式的空白进行了比较,发现 360 d 的空白样品中 Sr 与 Si 与试验样品中的含量非常接近,说明 Sr 和 Si 的浸出主要来源于膨润土和花岗岩。与此同时,还观察到金属样片在实验期间未发现明显腐蚀现象,腐蚀深度小于 $1\ \mu\text{m}$,故暂不考虑金属样片对玻璃腐蚀的影响。

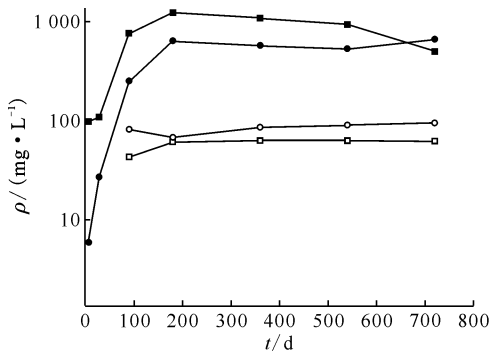


□—Cs, ●—Ce, ▲—Sr, ◇—Re, ○—B, ►—Si

图 2 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在多重屏障作用下、玻璃中元素浸出浓度随浸出时间的变化曲线

Fig. 2 Concentration of key elements in leachant versus leach time at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$

Si、B 两种元素分别在模拟北山地下水和多重介质中浸出浓度随时间变化趋势示于图 3。由图 3 可知:Si、B 在多重介质下的浸出浓度远高于



□—模拟北山地下水中的 Si, ○—模拟北山地下水中的 B, ■—多重介质中的 Si, ●—多重介质中的 B

图 3 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 模拟北山地下水和多重介质中 Si 和 B 浸出浓度随浸出时间的变化曲线

Fig. 3 Concentration of Si and B in simulated Beishan underground water and multimedia versus leach time at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$

单一的模拟地下水中的值。反应 180 d 后,浸出溶液的 pH 值在 9.00 以上,较模拟北山地下水溶液中 OH^- 的浓度上升明显,会加速玻璃的溶解。膨润土产生的碱性环境在包装容器失效的情况下会加快玻璃固化体中元素的浸出,同时加快玻璃体的腐蚀。

90 °C 下各元素归一化浸出速率随浸出时间的变化曲线示于图 4。由图 4 可知:各元素的归一化浸出速率随时间变化趋势复杂,14 d 时浸出速率达到最大值后开始下降,Sr 和 Si 的 $\text{NR}(i)$ 在 28 d 时达到某一低值后上升,而 B、Re、Cs 和 Ce 的 $\text{NR}(i)$ 在 90 d 时浸出速率下降到某一低值后开始上升,360 d 后浸出速率趋于稳定并逐步下降。B 的浸出速率从 360 d 时的 $0.86 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 降至 720 d 的 $0.48 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,Re 的浸出速率从 360 d 时的 $0.12 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 下降至 720 d 时的 $0.087 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,Cs 的浸出速率从 360 d 时的 $0.056 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 下降至 720 d 时的 $0.0083 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。Ce 的浸出速率在各元素中最低,其浸出速率在 360 d 下降至 $10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,较实验初期下降

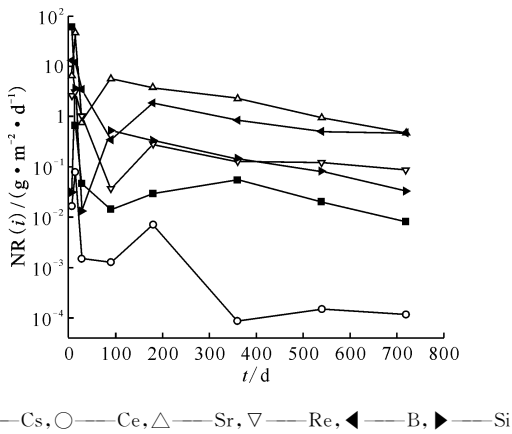


图 4 90 °C 下各元素归一化浸出速率随浸出时间的变化曲线

Fig. 4 Released rate of elements

from glass versus leach time at 90 °C

了 2~3 个数量级,这表明 Ce 代表的锕系元素在该条件下浸出速率较低。

玻璃固化体中元素的浸出浓度与归一化浸出速率除了和水溶液的环境有关,还与玻璃腐蚀的各个阶段相关。玻璃固化体与水溶液作用初期,元素浸出主要是离子在固液界面的扩散;随着玻璃表面腐蚀层的形成,元素浸出速率同样会受到影响。

2.2 玻璃固化体的腐蚀情况

对玻璃固化体在多重介质中的腐蚀产物进行了分析,采用扫描电镜获得了玻璃固化体腐蚀 28 d 后的断面形貌,结果示于图 5。并利用电子能谱分析了腐蚀层元素分布,结果列入表 6。由图 5、表 6 可知:玻璃表面的腐蚀层厚度在 $2 \mu\text{m}$ 以内,Na、Mg 的摩尔分数开始下降,分别由区域 3 的 13.95%、5.60% 下降至区域 1 的 4.45% 和 2.70%;Ca、Cs、Ti、Fe 和 Ce 元素的摩尔分数均有不同程度的上升,特别是 Fe、Ce 的摩尔分数上升明显,而 Al 和 Si 的摩尔分数变化不太明显。由上述数据可以得出玻璃固化体在多重介质下腐蚀早期时,表面形成的腐蚀不够明显,玻璃的骨架并未发生较大程度的溶解。玻璃中的部分成分以离子交换等方式从玻璃表面扩散至溶液中,Na、Mg 等易浸出元素能较快从玻璃中扩散至溶液,而 Ca、Fe、Ce 等元素在玻璃表面富集。

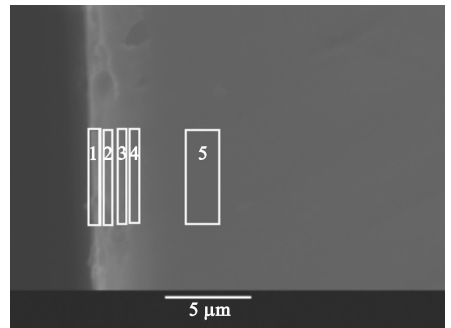


图 5 玻璃固化体腐蚀 28 d 后断面形貌

Fig. 5 SEM image of corrosion glass for 28 days

表 6 90 °C 多重介质下玻璃腐蚀 28 d 后界面的元素分布

Table 6 Elemental distribution on corrosion interface of glass for 28 days at 90 °C in multimedia

区域	$x/\%$								
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cs	Ti	Ce	Fe
1	4.45	2.70	6.28	58.08	10.99	0.76	3.51	4.95	8.30
2	7.84	3.85	7.01	61.56	8.68	0.42	2.35	3.39	4.89
3	13.95	5.60	6.99	57.32	8.81	0.14	1.67	2.34	3.16
4	14.70	5.96	6.98	56.95	8.42	0.20	1.61	2.21	2.99
5	15.74	6.15	7.14	56.48	8.05	0.19	1.51	2.05	2.68

注:电子能谱主要分析了原子序数在 Na 以上元素的摩尔分数,O、B 及部分轻原子等的含量未作分析(下同)

玻璃固化体腐蚀 90 d 后断面形貌示于图 6。由图 6 可知:随着腐蚀实验的进行,玻璃表面腐蚀现象变得明显,90 d 时玻璃腐蚀层的厚度为 30~40 μm。利用电子能谱分析了腐蚀界面各区域的元素分布,结果列入表 7。由表 7 可知:在图 6 区域 7 中 Al 的摩尔分数很高,达到 37.32%,而 Si 的摩尔分数下降到 33.24%。Ce、Fe 的摩尔分数在区域 8 升高,而 Na、Mg 的摩尔分数较低。Al 和 Si 在玻璃表面形成 Al 的硅酸盐的腐蚀层,其他元素需通过该腐蚀层才能进入溶液,导致浸出速率下降。

玻璃固化体在 90 °C 多重介质条件下腐蚀 360 d 的断面形貌示于图 7。由图 7 可知:在玻璃固化体的边缘形成了 30~50 μm 的均匀腐蚀层。除此之外还生成长度约 100 μm 的非均匀腐蚀区域,该区域成楔形状。利用电子能谱分析腐蚀界面的元素分布,数据列入表 8。由表 8 可知:区域 10、11 中 Na、Mg、Ba、Ca 等的摩尔分数较区域 9

下降明显,而 Si、Fe 等元素摩尔分数则有明显上升,该时期腐蚀产物仍以碱贫化区为主。非均匀腐蚀的发生,可能加速部分元素的浸出速率。

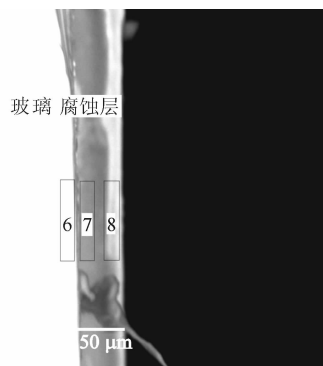


图 6 90 °C 多重介质下玻璃固化体腐蚀 90 d 后断面形貌

Fig. 6 SEM image of corrosion glass for 90 days at 90 °C in multimedia

表 7 90 °C 多重介质下玻璃腐蚀 90 d 后界面的元素分布

Table 7 Elemental distribution on corrosion interface of glass for 90 days at 90 °C in multimedia

区域	x/%						
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ce	Fe
6	9.79	3.13	10.00	55.21	6.25	4.17	5.63
7	10.79	2.92	37.32	33.24	5.83	2.04	3.21
8	4.01	ND	24.05	51.48	5.06	4.64	6.54

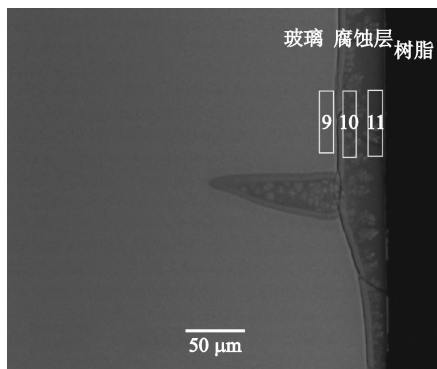


图 7 90 °C 多重介质下玻璃固化体腐蚀 360 d 后断面形貌

Fig. 7 SEM image of corrosion glass for 360 days at 90 °C in multimedia

对 90 °C 下腐蚀 720 d 的玻璃固化体样品进行分析,获得了玻璃固化体腐蚀界面形貌和元素分布,结果示于图 8 和表 9。由图 8 可知:经过腐蚀的玻璃样片在背散射成像下得到断面的清晰形貌,玻璃界面上有一排尺寸为 200~300 μm 的楔

形状物质生成,这些楔形状物质形状大小各不相同,但密集分布在玻璃表面,见图 8(a)。在图 8(a)中玻璃表面的 A 区域,还发现腐蚀深度较小的区域,其放大图片见图 8(b),该区域形成的腐蚀层分布均匀,厚度为 3~5 μm。在扫描电镜背散射模式下放大楔形腐蚀区域,发现中间层状结构,如图 8(c)区域 15 和图 8(d)区域 18,这些区域在腐蚀区域和玻璃本体之间均匀分布,厚度为 5 μm。对上述各区域的元素分布进行了测量,图 8 中区域 12 处 Na、Mg、Ca、Ba 摩尔分数均有较大程度的下降,其中 Na 由区域 13 处的 10.66% 下降到了 2.23%,Si 的摩尔分数由 55.60% 升高到了 65.27%,Ce、Fe、V 的摩尔分数均有一定程度的升高。14、15、16 三个区域中,区域 15 中 Na、Mg 的摩尔分数下降明显,而 Si 摩尔分数最高。在图 8(b)和(c)中腐蚀层表面形成均匀的腐蚀层,是以 SiO₂ 为主的钝化层,该钝化层延缓各元素由玻璃本体向外扩散。通过对玻璃腐蚀界面的元素分布的分析,可初步推测玻璃固化体中各元素扩散速

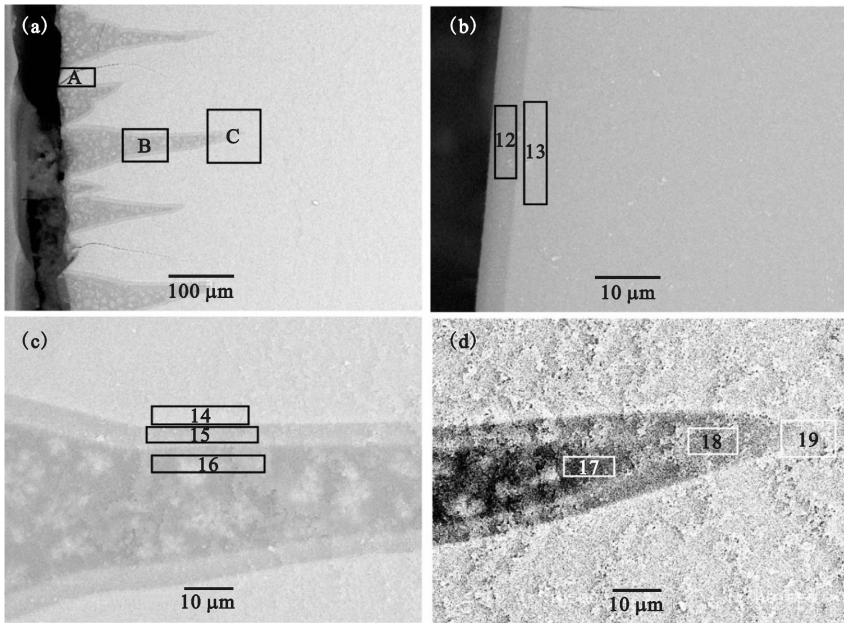
率的顺序为: $\text{Na}, \text{Mg} > \text{Ca}, \text{Ba} > \text{V}, \text{Ce}, \text{Fe} > \text{Al}, \text{Si}$ 。对楔形腐蚀区域顶端进行分析,如图 8(d)所示,区域 18 中的元素分布介于区域 17、19 之间,此区域 Mg 的摩尔分数高于区域 17 和 19 的值;

$\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Si}$ 的摩尔分数介于区域 17 和 19 之间; Al, V 的摩尔分数变化不明显。由于区域 12 和 15 中 SiO_2 为主的钝化层的生成,使得玻璃固化体内部元素向外界浸出的速率下降。

表 8 90 °C 多重介质下玻璃腐蚀 360 d 后界面的元素分布

Table 8 Elemental distribution on corrosion interface of glass for 360 days at 90 °C in multimedia

区域	$x/\%$								
	Si	Na	Ca	Ba	Al	Fe	Mg	V	K
9	46.24	15.59	11.11	8.42	6.09	5.73	4.84	1.43	0.54
10	54.47	5.95	5.60	ND	9.11	10.68	1.23	3.15	0.88
11	59.23	10.74	5.54	ND	10.07	10.74	1.51	ND	ND



(a)——玻璃腐蚀形貌;(b)——玻璃边缘电镜图谱,分图(a)中区域 A 的放大图;

(c)——分图(a)中区域 B 的放大图;(d)——分图(a)中楔形腐蚀区域 C 的放大图

图 8 90 °C 多重介质下腐蚀 720 d 玻璃样品腐蚀层断面的微区形貌

Fig. 8 Cross section SEM image of corrosion glass for 720 days at 90 °C in multimedia

表 9 90 °C 多重介质下玻璃腐蚀 720 d 后界面的元素分布

Table 9 Elemental distribution on corrosion interface of glass for 720 days at 90 °C in multimedia

区域	$x/\%$								
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ba	Ce	V	Fe
12	2.23	3.76	8.48	65.27	5.64	1.19	2.20	3.30	7.94
13	10.66	5.57	8.15	55.60	9.28	2.19	1.97	1.97	5.27
14	7.98	5.64	9.38	61.90	7.01	1.14	1.31	1.95	3.70
15	3.01	0.73	8.60	73.10	4.47	0.94	1.28	2.57	5.30
16	5.22	1.95	12.27	66.77	4.09	0.45	1.73	2.06	5.47
17	4.50	3.09	9.45	69.29	4.42	0.85	1.72	1.73	4.94
18	6.42	6.77	8.82	62.56	7.52	1.30	0.95	1.78	3.87
19	10.62	5.59	10.03	56.62	8.12	2.17	1.21	1.85	3.79

玻璃固化体腐蚀层厚度(l)随浸出时间的变化趋势示于图9。由图9可知,玻璃固化体腐蚀28 d内未观察到明显的腐蚀现象,腐蚀层厚度小于 $5\ \mu\text{m}$ 。腐蚀90 d后在玻璃表面观察到明显的腐蚀层,到720 d时腐蚀层厚度为 $300\ \mu\text{m}$ 。玻璃固化体在多重介质中的平均腐蚀速率为 $0.4\ \mu\text{m}/\text{d}$,该速率较其他国内数据偏高^[5],可能是膨润土的碱性环境加速了玻璃的蚀变。腐蚀产物中未能观察到明显的二次沉积相,可能是因为沉积相与玻璃表面包裹的膨润土相结合,极易从玻璃表面脱落。

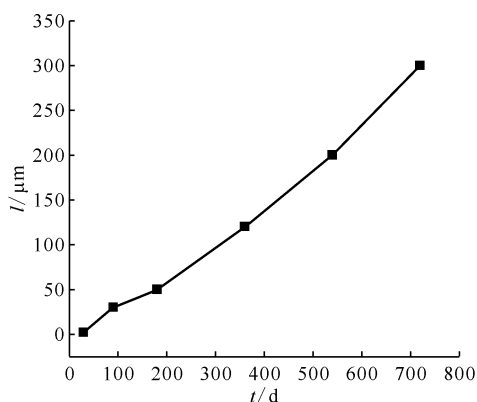


图9 90 °C多重介质下玻璃体腐蚀层厚度随浸出时间变化曲线

Fig. 9 Depth of corrosion layer versus leach time for glass at 90 °C in multimedia

3 结论

(1) 多重介质下,玻璃固化体中各元素在浸出时间大于180 d后,浸出浓度趋于饱和,归一化浸出速率逐渐下降。由于多重介质中膨润土产生的碱性环境,使得玻璃固化体中各元素的浸出速率较单一模拟北山地下水中的值有较大提高。

(2) 在玻璃腐蚀初期,各元素的浸出从玻璃表面扩散至水溶液中;随着玻璃表面腐蚀层的形成,各元素的浸出速率因此逐步下降;非均匀腐蚀的发生使得元素的浸出速率有所增加,但由于钝化层的形成及腐蚀层厚度的增加,元素的浸出速率又逐渐下降。

(3) 玻璃固化体表面在腐蚀90 d后观察到明显的腐蚀层;360 d时在玻璃断面形成明显的楔形非均匀腐蚀区域,同时形成 SiO_2 为主的钝化层。

多重介质下,玻璃的平均腐蚀速率为 $0.4\ \mu\text{m}/\text{d}$,说明如包装容器失效,在大量地下水和膨润土存在的情况下,玻璃固化体的腐蚀作用非常明显。

参考文献:

- [1] 王驹. 中国高放废物地质处置十年进展[M]. 北京: 原子能出版社, 2004.
- [2] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 国外高放废液玻璃固化体浸出行为的研究及发展[J]. 辐射防护, 1996(2): 154-159.
- [3] Vernaz E, Gin S, Jégou C, et al. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling[J]. J Nucl Mater, 2001, 298(1): 27-36.
- [4] 张华, 罗上庚. 高放废物玻璃固化体浸出行为模型研究概况[J]. 辐射防护, 2004, 24(5): 331-337.
- [5] 张华, 罗上庚, 姜耀中, 等. 低氧条件下浸出剂和温度对固化体浸出行为的影响[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(3): 144-151.
- [6] 张华. 高放固化体处置条件下的浸出和模型研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2004.
- [7] 刘月妙, 徐国庆. 高放废物地质处置库缓冲/回填材料性能测定[C]// 中国高放废物地质处置十年进展. 北京: 原子能出版社, 2004: 290-295.
- [8] 刘月妙, 王驹, 谭国焕, 等. 高放废物处置北山预选区深部完整岩石基本物理力学性能及时温效应[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(10): 2034-2042.
- [9] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu在花岗岩中的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(3): 136-143.
- [10] 姜涛, 姚军, 周舵, 等. 温度对Np在北山花岗岩上吸附行为的影响[J]. 核化学与放射化学, 2009, 33(1): 25-31.
- [11] Vernaz É Y. Estimating the lifetime of R7T7 glass in various media[J]. Comptes Rendus Physique, 2002, 3(7): 813-825.
- [12] Minet Y, Bonin B, Gin S, et al. Analytic implementation of the GRAAL model: application to a R7T7-type glass package in a geological disposal environment[J]. J Nucl Mater, 2010, 404(3): 178-202.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会. GB/T20973—2007 膨润土[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [14] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. JC/T1021.2-2007 硅酸盐岩石、矿物及硅质原料化学分析方法[S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2007.