

硼硅酸盐核废料玻璃在深地质处置过程中腐蚀机理研究进展

张宇轩^{1,2}, 马 瑞^{1,2}, 崔秀涛², 吴楠楠¹, 欧阳顺利^{1,2}

(1. 广州航海学院, 广州 510725; 2. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 在放射性核废料深地质处置过程中, 硼硅酸盐玻璃是目前国际上首选的固化材料。但是在 $10^5 \sim 10^6$ 年的时间尺度上不能排除地下水对玻璃侵蚀, 因此需要进行玻璃在水溶液环境中的长时间腐蚀机制的研究。研究过程发现, 大多数玻璃最终都会以一个及其缓慢的残余速率腐蚀, 因此可以使利用玻璃在深地质处置核废料。本综述针对硼硅酸盐核废料玻璃现有的腐蚀现象、行为及模型进行了总结, 并讨论其中存在的问题, 为玻璃长期腐蚀性研究提出可能的研究设想。

关键词: 核废料玻璃; 腐蚀; 化学亲和力模型; 蚀变层

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1749-12

网络出版时间: 2024-02-22



核废料具有高放射性并能够在自然环境中持续放射长达 10 万年, 使得安全处置核废料成为当今世界最为关注的问题^[1-8]。根据国际原子能机构安全标准《国际辐射防护和辐射源安全基本安全标准》给出的定义, 放射性废物是指含有放射性核素或被放射性核素污染的材料, 其活性浓度高于监管机构确定的阈值, 出于法律和监管目的, 将不会进一步使用。深地质处置乏燃料与放射性核废料是最可行和安全的选项, 从本质上来说, 乏燃料与高放射性核废料的永久处置就是将其放入一个能够与自然环境隔离的容器, 直至裂变产物的放射性下降至安全的水平^[2-3, 5, 9-12]。

硼硅酸盐玻璃是目前国际上首选的固定核废料的材料^[10, 13], 其用于在地质处置库中永久处置并且被世界各国科研工作者们广泛研究^[14]。在地质处置库中, 将含有核废料的硼硅酸盐玻璃嵌入一个多屏障限制系统中, 该系统应防止水进入玻璃并防止放射性物质释放。然而, 不能排除地下水对玻璃的长期储存超过地质时间尺度的腐蚀, 因此针对玻璃腐蚀的研究, 特别是那些腐蚀机制的研究, 对于评估玻璃的长期性能至关重要。硅酸盐玻璃是一种亚稳态材料, 它易于在玻璃/水界面上通过一系列耦合过程与水发生反应, 通常会对几纳米到几微米的玻璃

表面产生改性^[15]。实际发生水溶液对玻璃的腐蚀时存在多种机理联合作用, 但由于玻璃结构的无序性导致腐蚀机理及模型并未达成共识。在长达 $10^5 \sim 10^6$ 年的时间尺度下, 核废料玻璃与地下水相互作用是一个不可控的因素, 尚无法准确的实验观测^[16-18]。

1 玻璃结构及其稳定性

玻璃是一种处于热力学亚稳态(非平衡)的固体, 包含三维无序网络结构、玻璃化转变现象、结构松弛等各种科学重要课题^[19-24]。玻璃由于其高黏度而无法达到平衡, 从而阻止了原子运动。玻璃成分的不同及在不同冷却速率下制备的玻璃具有不同的结构, 但玻璃中的三维无序网络的组成是一致的, 由桥氧键与非桥氧键组成的。桥氧(BO)是共价键, 氧离子能够将 2 个四面体连接起来; 而非桥氧键(NBO)是一种离子键, 其一端链接着四面体结构, 另外一端以离子键的形式链接着钠、钾等网络修饰体离子^[15, 25-29]。

玻璃腐蚀特性与玻璃结构十分密切, 研究发现, 特别是在含有大量 Na 的情况下, 有限度的提高 Al_2O_3 的添加量能够有效的抑制硅酸盐和硼硅酸盐玻璃腐蚀^[30-33]。玻璃化学耐久性的提高是因为 Al 能够以四面体、六面体或者八面体结构进入到玻璃

收稿日期: 2023-08-02。 修订日期: 2023-08-19。

基金项目: 国家自然科学基金(11964025, 11564031)。

第一作者: 张宇轩(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 欧阳顺利(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-02. Revised date: 2023-08-19.

First author: ZHANG Yuxuan (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: ldu2013yuxuan@outlook.com

Correspondent author: OUYANG Shunli (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ouyangshunli01@163.com

网络之中。一方面, 硅氧网络的聚合程度升高降低水扩散率; 另一方面, 由于铝氧多面体进入到硅氧网络之后带负电, 所以会与形成 NBO 的 Na^+ 缔合, 维持电荷平衡并进入到玻璃网络, 有效的提高碱元素在玻璃中的稳定性。McGrail 等^[31]通过对 $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ 的离子交换反应能垒的变化证实了 Al_2O_3 对 Na^+ 的影响。当不添加 Al_2O_3 时, 离子交换反应的能垒是 34 kJ/mol, 随着 Al_2O_3 的添加量增加到 15% (摩尔分数) 时 ($38\text{Na}_2\text{O} - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 46\text{SiO}_2$), 碱-质子交换反应的能垒增加至 49 kJ/mol。Pierce 等^[34]同样发现在 Al_2O_3 替代 B_2O_3 的过程中, 初始溶解速率的活化能垒也大幅提高。 Al_2O_3 不仅有效的稳定了碱金属元素, Smets 等^[35]使用二次离子质谱发现添加 Al_2O_3 还有效的降低了 Mg、Zn 等元素从玻璃释放到溶液中的比例。Ke 等^[36]对不同 Mg/Al 比例玻璃的玻璃转变温度 (T_g) 进行分析发现 Al_2O_3 使玻璃中 Mg 更加稳定。这是由于在 Mg^{2+} 存在的情况下, Al 作为网络形成剂的作用将得到加强, 从而增加铝硅酸盐网络的连通性, 由 Mg 产生的非桥氧数量减少。当然, Al_2O_3 的添加量不能无限制增加, Vienna 等^[37]利用数千种不同成分玻璃的 PCT-A 数据创建了一个模型, 以此预测质量损失与 Al_2O_3 含量之间的关系。当 $x(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 3.5\%$ 时, 添加 Al_2O_3 能够明显的降低玻璃失重; 当 $3.5 < x(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 19.0\%$ 时, 添加 Al_2O_3 会在一定程度上降低玻璃的质量损失; 而当 $x(\text{Al}_2\text{O}_3) > 19.0\%$ 时, 再添加 Al_2O_3 会明显的增加玻璃的质量损失。因此, 明确各成分对玻璃稳定性的影响对设计能够长期贮存核废料的玻璃至关重要^[38]。

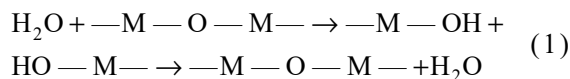
2 腐蚀反应

玻璃与水溶液接触的过程中通常会发生 3 种反应^[39]: 1) 水合反应(扩散), 水以一个完整的分子进入到玻璃中; 2) 水解反应, 水与玻璃中的桥氧键发生反应生成羟基; 3) 离子交换反应, 玻璃中的改性阳离子被水中的质子或其它阳离子取代。在实际情况中上述 3 种反应往往同时发生, 但是每种反应的动力学及机制均不相同并会相互影响。所以, 明确玻璃在水溶液下腐蚀行为需对每一种反应类型的具体情况进行分析。

水合反应是水对玻璃的一种物理溶解, 水能够作为一个完整的分子通过扩散的形式进入到玻璃之中^[20]。水合现象是水分子润湿、吸附或者凝结在玻璃表面的现象, 由分子间的相互作用决定。在湿润、水蒸气的情况下, 水的吸附膜厚度主要取决于温度

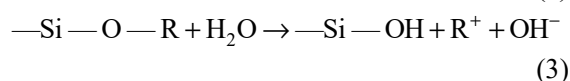
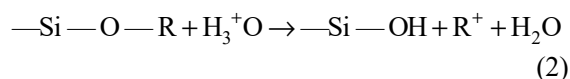
和相对湿度^[21]。水能够渗透到玻璃中并传输受玻璃的 2 个特性影响^[40]: 第 1 个是水分子和玻璃中带电物质发生化学相互作用, 例如碱土离子、非桥氧键等。这些带电离子改变了水与玻璃表面的相互作用, 进而改变了水分子在玻璃中的活性及传输动力学^[41–42]; 第 2 个是玻璃中的拓扑结构能够驱动水的传输, 间隙点位的密度及大小是水分子活动及传输的自由空间^[43–45]。水通过水合反应渗入到玻璃中的速率取决于空间约束, 玻璃中存在的空隙、缺陷都会加快水进入到玻璃中的速率。若空隙的尺寸大于 7 Å, 其大小远大于水分子的直径 4 Å 和水分子的动力学直径 2.8 Å^[46], 此时水分子能够以扩散系数 $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 快速的进入到玻璃之中^[39]。在硅酸盐玻璃中, 硅氧网络的聚合程度及结构排布方式能够影响空隙尺寸, 玻璃网络中的碱、碱土等元素作为网络外体进入到玻璃中使空隙尺寸减小。另外, 温度也是控制水合反应的重要参数, 对玻璃水化率 [HR, g/(m²·d)] 进行计算得知在 35、50、90 °C 和 125 °C SON68 玻璃的 HR 分别是 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$, $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$, $(8.2 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ g/(m}^2 \cdot \text{d)}$ 和 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ g/(m}^2 \cdot \text{d)}$ ^[20]。

水进入到玻璃中的另外一种形式是发生水解和缩合反应:



其中: M 是组成玻璃网络的阳离子。虽然缩合反应能够将水解反应产生的羟基脱水形成玻璃网络, 但是 Kohn 等^[47]通过质子核磁共振波谱法发现羟基和水分子同时存在的现象。以这一方式进入到玻璃内部的水分子会对玻璃进行不可逆的破坏。这一方式的反应动力学受到玻璃网络结构与水溶液化学性质的影响, 同一硅氧四面体中的非桥氧键的含量越多桥氧键的水解速率越快^[48]。

在结构复杂的硅酸盐玻璃体系中存在的阳离子溶解到水溶液中的更多的归于离子交换反应, 例如质子或者水合氢离子将非桥氧键 [Si—O—Na] 处 Na^+ 置换^[31, 39, 49–54]:



离子交换的速率和程度取决于溶液化学和玻璃结构。

通过对发生离子交换反应处的腐蚀界面进行研

究, 可以发现溶液的化学性质对阳离子浸出的作用(反应离子的交换程度)可以用离子交换常数进行描述^[55]:

$$K = \frac{[-\text{Si}-\text{OH}][\text{R}^+]}{[-\text{Si}-\text{O}-\text{R}][\text{H}^+]} \quad (4)$$

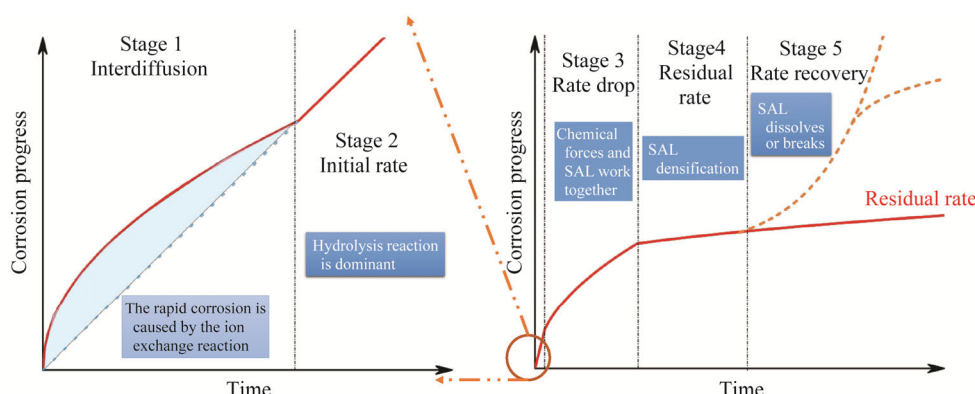
其中: K 为离子交换常数; $[-\text{Si}-\text{OH}]$ 代表玻璃与溶液界面处 NBO 已与质子发生离子交换反应产生的羟基位点含量; $[-\text{Si}-\text{O}-\text{R}]$ 代表界面处 NBO 位点的含量; $[\text{R}^+]$ 代表界面溶液中碱金属的浓度; $[\text{H}^+]$ 为界面处溶液中氢离子的浓度。通过公式可以看出, 离子交换反应主要依赖于溶液中的阳离子 R^+ 的浓度和质子的浓度(pH 值)。随着腐蚀的持续发生, 这

不仅会溶解玻璃网络, 还会因为溶液中阳离子 R^+ 的浓度的增加而阻碍离子交换反应^[46]。

3 腐蚀现象、机制及模型

3.1 腐蚀阶段

经过长时间的观察与实验, 科研工作者们发现玻璃在水溶液环境中的腐蚀往往分为 5 个阶段, 如图 1 所示。分别是: 固液之间发生相互扩散, 与接触溶液发生快速的初始反应, 腐蚀速率下降, 残留速率以及蚀变恢复。这些行为虽然并非存在于所有材料的腐蚀过程, 但是以上的一项或者几项能够完整的描述材料的腐蚀过程。



SAL is surface alteration layer.

图 1 材料腐蚀过程的示意图(材料在腐蚀过程中一般会经历其中一个或者多个阶段)

Fig. 1 Schematic diagram of the material corrosion process (Materials generally go through one or more stages during the corrosion process)

第 1 阶段是相互扩散阶段。由于玻璃结构稳定并且具有良好的致密性, 在与水接触的初期最先发生且较为剧烈的往往是离子交换反应, 通过实验也观察到了溶液中的碱金属浓度与质子的浓度呈反相关性。在许多矿物和天然玻璃的浸出过程中, 特别是在酸性介质中, 已经通过实验确定了这种机制并且发现扩散系数为浓度的函数, 浓度的变化与时间的开方呈线性关系。这一阶段持续的时间特别短, 此时玻璃发生离子交换反应的速率远超过硅酸盐网络的水解速率^[50]。

第 2 阶段是初始速率阶段。此时的溶解速率由两方面控制。一方面玻璃网络以一种极快的速率水解, 通过破坏玻璃中的桥氧键对玻璃造成不可逆的改性, 将桥氧键转变为 2 个羟基, 当网络构成体元素(B、Si、Al 等)周围的氧元素均被转变为羟基之后就会从玻璃释放到溶液中导致成分流失。另一方面不构成玻璃网络的阳离子与溶液中的质子发生离子交换反应, 造成玻璃溶解。

当玻璃基质在高稀释度或高流速的浸出液中腐

蚀时(从玻璃中释放出来的元素无法积累, 不会影响下一步反应), Grambow 等^[56]认为其腐蚀会以恒定速率进行, 即初始溶解速率 r^0 。此时为诸溶状态(所有元素的释放速率比例与玻璃中的元素比例一致)并且不会形成保护玻璃免受进一步的腐蚀的表面层。利用单程流通(SPFT)可以维持玻璃表面处溶液的性质不发生变化, 并且各元素始终远离饱和条件, 不会对玻璃与溶液的反应动力学造成影响^[57-58]。当玻璃处于在高流速的溶液中, 玻璃释放到溶液中的物质不会累计, 不会使浓度升高导致腐蚀速率变慢。此时玻璃的溶解速率与 pH 值相关, 并且溶解速率始终保持在初始溶解速率附近。其中初始腐蚀速率 r^0 与 pH 值、温度及玻璃成分的关系是^[59]:

$$r^0 = k_+ [\text{H}^+]^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

其中: k_+ 为指前因数; n 为 pH 值依赖系数; E_a 为桥氧键的水解活化能(kJ/mol); R 为标准气体常数; T 为温度。公式揭示了玻璃结构特性对初始溶解速率的影响, 并根据公式提出了基于“结构单元”水化作

用的玻璃耐久性热力学模型, 玻璃耐久性的短期预测与实验室中观察到的情况一致。此公式模型能够阐明玻璃成分、玻璃水化自由焓与玻璃耐久性(溶解速率)之间的关系^[60–62]。

第 3 阶段是速率下降阶段。因为速率下降的范围超过几个数量级, 所以速率下降是最复杂的动力学机制, 它在预测模型中的潜在影响非常显著。而关于控制腐蚀速率下降的机制仍然存在争议, 但是基本分为 2 种情况, 一种是由于界面处硅的浓度升高导致浸出速率下降, 另外一种就是由于界面处生成腐蚀层而导致的溶液中的大分子不能够传递。目前有 3 种最具竞争力的模型已被广泛接受, 认为腐蚀速率下降的原因是亲和力限制溶解和扩散屏障。第 1 种是化学亲和力模型^[63–68], 它是基于“偏离平衡”的概念提出的, 能够解决玻璃网络溶解、pH 值变化、稳定或亚稳固态反应产物沉淀、玻璃和溶液界面(反应区)处的二氧化硅饱和、在接近饱和条件下长期反应的残余亲和力等问题^[56, 59, 69–76]; 第 2 种是碱–质子交换模型, 基于离子交换反应形成腐蚀层^[31, 39, 49–53, 55], 腐蚀层被认为是质子与 Na^+ 等网络改性剂发生离子交换反应, 产生硅醇($\text{Si}-\text{OH}$)基团的产物, 硅烷醇基团重新聚合形成残留的水合玻璃层; 第 3 种是凝胶层模型^[77], 形成的腐蚀层能够有效的保护剩余玻璃不被腐蚀, 它提出玻璃中的物质向溶液中的释放, 即腐蚀速率, 是由“凝胶层”的传输特性决定的。与碱–质子交换模型类似, 凝胶腐蚀层被认为是一种动态重组的残留水合玻璃, 并随着腐蚀变得致密, 形成限制物质传输的“钝化反应界面(PRI)”从而减缓腐蚀过程。

第 4 阶段是残余腐蚀速率阶段。当腐蚀持续的时间足够长之后, 腐蚀速率持续不断下降但是不会下降为 0, 以残余腐蚀速率 r_r 缓慢进行。Minet 等^[78]对 R7T7 型玻璃研究发现, PRI 在几十年到百年之间就能够完全生成(相对深地质储存的时间很短), 其中生成的沉淀相有效降低了 r_r , 使玻璃的贮藏寿命提升了 3~6 倍。Frugier 等^[74]在对国际简易玻璃(ISG)进行模拟时发现, PRI 分为 2 层并在物质的传输特性上有极大区别, 一种是靠近玻璃端具有保护性质的保护层, 另一种是靠近溶液端不具有保护性质的非保护层。两者在物理结构和化学组成上都十分复杂且相似, 仅能从物质流通量来分辨。在腐蚀的时间足够长的情况下, 不仅形成了凝胶层阻止物质传输降低了腐蚀速率, 而且玻璃与溶液界面处 SiO_2 浓度也处于饱和状态。McGrail 等^[31]研究发现,

此时 Na^+ 向溶液中的释放速率是基质元素释放速率的 10~50 倍, 并且 Geisler 等^[79]通过实时 Raman 技术发现生成的凝胶层中能够允许小离子通过, 但是无法让 Si、Al 等基质元素通过, 因此推断在长时间腐蚀情况下, PRI 中溶液的基质元素饱和并且凝胶层形成的情况下, 是离子交换反应控制着残余腐蚀速率。

第 5 阶段是腐蚀层溶解/破裂。在特定环境下当腐蚀速率下降至残余腐蚀速率之后, 腐蚀速率突然变快。大多数情况下生成的腐蚀层会处于一个稳定的状态, 将腐蚀速率一直维持在残余腐蚀速率附近; 但当其所处的环境发生变化时, 这可能会导致腐蚀层的转变、溶解和破裂。例如, 腐蚀层会与碱性地下水/电解质发生相互作用, 凝胶结构发生相变和形态改变, 从而导致膜降解和破裂。在此转变过程中, 非晶钝化层可能会转变为高度多孔的晶相层从而失去保护性。当腐蚀层破裂腐蚀速率恢复之后, 将再次经历腐蚀速率下降与残余腐蚀速率阶段。

3.2 化学亲和力模型

Aargaard 和 Helgeson 在 1982 年通过对界面处的活化络合物和溶液化学性质进行分析提出了矿物腐蚀的通用模型, 给出了腐蚀发生时的通用腐蚀速率方程^[67]:

$$\frac{d\xi}{dt} = ks \left(\prod_i a_i^{n_{ij}} \right) (1 - \exp(-A/\sigma RT)) \quad (6)$$

其中: ξ 为腐蚀过程中总体进度; t 为腐蚀时间; k 为速率常数; s 为玻璃与水溶液的接触面积; a_i 为物质 i 的活性; n_{ij} 为在反应 j 中反应物 i 的化学计量反应系数, 对应于临界活化配合物的可逆生成; σ 为活化络合物的分解速率相对于整个反应的分解速率(为常数); A 为整个反应的化学亲和力。

根据化学亲和概念, 玻璃被腐蚀的驱动力源于饱和溶液中无定形二氧化硅(或二氧化硅多晶型物)与硅物质(如原硅酸)之间的亲和力差异。在腐蚀开始时(远离平衡), 亲和力最大, 提供正向速率; 随着玻璃成分(尤其是 Si)释放到溶液中并且浓度增加, 化学亲和力逐渐变小, 导致速率下降; 当组分浓度接近饱和(接近平衡)时, 化学亲和力最小, 与残留率有关^[57–59, 66, 68, 80]。

然而, 式(6)中的许多参数在理论或实验中是未知的, 因此在实践中需要简化速率方程。其中由 Grambow^[56]简化为:

$$R_m = k_+ \left(1 - \frac{a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}}{K} \right) + R_{\text{final}} \quad (7)$$

其中: R_m 为基质溶解速率; $a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ 为二氧化硅水溶液在反应表面的活度; K 为玻璃饱和和二氧化硅活度; R_{final} 为二氧化硅饱和后的最终残留速率。 k_+ 和 K 都随玻璃成分、溶液成分和温度而变化。化学亲和力对腐蚀速率的影响及初始反应速率方程的发现使人们对玻璃的腐蚀有了更加明确的了解。并在这基础上对于核废料玻璃与水溶液的反应机制, 也提出了一种热力学和动力学模型^[64, 72-73], 可以定量描述 pH 值、玻璃和溶液组成、时间(接触时间或实时)、温度、表面积和溶液体积。碱离子对玻璃稳定性有

害, 而 Al、Si 或 Fe 等能够以多面体结构进入到玻璃网络的元素是有益的。而碱土元素在玻璃腐蚀过程中起到的作用通常取决于 pH 值, 例如锌在中性至碱性 pH 值下是有益的, 而在酸性溶液中会使玻璃不稳定。离子交换和网络水解的环境依赖性是基于 SiOH 基团的酸碱性质和硅酸盐网络中硅氧单元的水解特性所控制的。

3.3 表面蚀变层(SAL)

玻璃表面形成的表面蚀变层的结构、微观形貌以及元素分布如图 2 所示。在长时间腐蚀的情况下

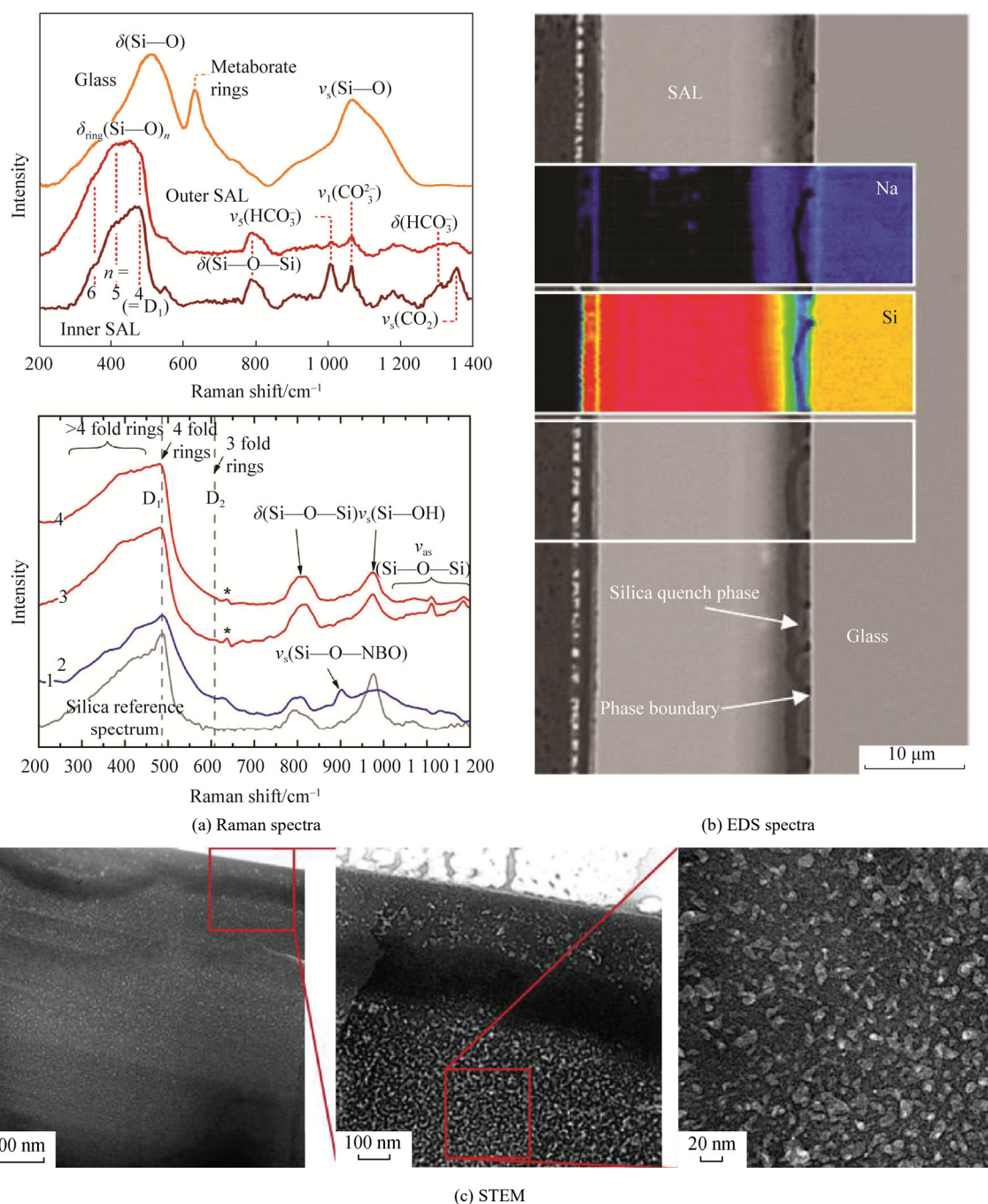


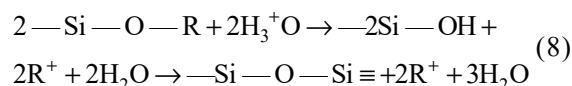
图 2 表面蚀变层的 Raman 谱、能谱、及 STEM 照片^[79, 81-82]

Fig. 2 Raman spectra, EDS and STEM of SAL^[79, 81-82]

生成的 SAL 是由无定型的硅酸凝胶层组成的, 因为位于 $250\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 之间的波带, 反映了不同 $(\text{Si}-\text{O})_n$ 环结构的振动模式, 四重环 ($n=4$) 的振动为 D_1 缺陷模式引起 Raman 峰位于 ($\sim 475\text{ cm}^{-1}$), 较大的环 ($n>4$) 振动位于更低的频率, 而 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 引起的拉曼振动峰说明 SAL 中含有大量的微孔 (见图 2a)。图 2b 是 SAL 的元素分布图, 从图中能够看到 SAL 的厚度为 20 微米左右, 它含有极少甚至不含碱性元素, 并在某些特殊的情况下会生成次生矿物沉淀物^[82] (如沸石或粘土)。通过大量的实验, 科研工作者们已经意识到玻璃表面上形成的纳米到微米的腐蚀层 (或“浸出层”、“凝胶”或“水合残留玻璃”)^[83-87] 有可能控制着玻璃的长期反应性。Gin 等^[88] 从反应器中取出的一块在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 反应了近 26 年 SON68 玻璃, 利用 NanoSIMS 和 Atom Probe Tomography 检测原始玻璃和腐蚀溶液界面处腐蚀层元素分布的变化情况, 证明 SAL 能够控制玻璃在水溶液中的长期反应性, 并且首次明确在复杂体系玻璃腐蚀过程形成的 SAL 中存在内部致密凝胶层 (阻碍物质的传输) 和外部多孔非致密层 (允许水溶性物质通过)。Cailleteau 等^[82] 研究了 ISG 玻璃表面腐蚀层形态转变对浸出动力学的影响, 通过将实验的结果与蒙特卡罗模拟结果相结合, 揭示了 SAL 致密性对物质传输的直接影响。但是对蚀变层的形成进行表征与建模仍然很困难, 因为大多数蚀变产物是瞬态和非化学计量相并且结构是无序的。Geisler 等^[79, 81] 利用 Raman 光谱

与能谱技术观测腐蚀过程中硼硅酸盐玻璃与溶液界面处的结构变化与元素分布情况, 结果表明 SAL 主要是由硅、氧元素构成, 含有极少碱元素, 其结构是与玻璃十分相似的 $(\text{Si}-\text{O})_n$ 环。但是, 该层如何形成以及它如何影响长期腐蚀行为仍未达成共识。对于 SAL 形成机理也存在不同的推测, 其中碱质子交换模型与 GRAAL (Glass Reactivity Allowance for the Alteration Layer) 模型是认可度最高并且发展最为成熟的 2 个模型。

3.3.1 碱质子交换模型 碱-质子交换模型中认为一旦水与玻璃接触, 质子/水合氢离子就会扩散到玻璃网络中, 质子与碱网络改性剂 (Na 、 K 、 Li 等) 之间发生离子交换 (见图 3b), 生成硅烷醇, 随着硅烷醇的含量增加又会以缩合反应聚合形成浸出层^[59, 89-93]。反应如下



在这一过程中主要发生的是离子交换反应和缩合反应, 离子交换是指原始玻璃中的阳离子与溶解在接触溶液中的阳离子交换的总净反应, 这个整体反应包括 3 个步骤: 溶解的阳离子在玻璃-溶液界面之间的扩散, 在玻璃-溶液界面交换, 以及玻璃内的固态扩散。固态扩散被称为相互扩散并导致向内和向外扩散离子的反相关浓度分布的形成, 这取决于扩散物质的相对电荷、玻璃的氧化还原条件以及交换后玻璃的结构。

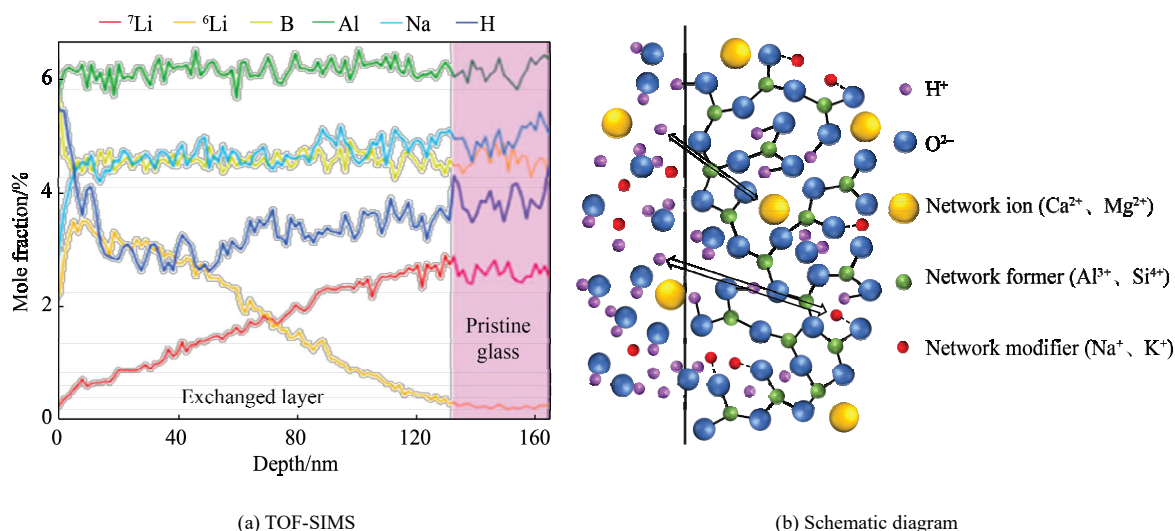


图 3 碱质子交换模型 SAL 层中元素分布情况及其示意图^[51]

Fig. 3 Distribution and schematic diagram of elements in the SAL layer of the alkali proton exchange model^[51]

含氢物质扩散到原始矿物或玻璃表面长期以来一直被认为是侵蚀玻璃和矿物的过程之一, Rana 和

Douglas^[94-95] 团队最先认识到这一点。他们在 1961 年的研究过程中发现碱金属从玻璃中损失的速率远远

大于硅、铝等能够形成玻璃网络的阳离子, 在反应过程中, 各种键($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 等)被破坏。但这些键的水合能不同, $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$ 键的稳定性相对较低导致了硅酸盐玻璃中 Na 最先选择性耗尽。在对浅层地下设施中的低放射性核废料玻璃进行反应运输模拟时, Chen 等^[96]表明, 与离子交换反应的模拟相比, 离子交换反应使放射性核素释放率增加了 2 个数量级以上。Sheng 等^[97]在对 90-19/U HLW 玻璃进行地下水静态腐蚀测试模拟时发现碱离子交换是在很大的温度范围内的主要释放机制。而且在近饱和条件下, 离子交换过程占主导地位是因为离子交换不受溶液中无定形二氧化硅饱和度的影响^[90-93]。但是 Ngo 等^[98]研究使用饱和 SiO_2 溶液腐蚀 ISG 玻璃时发现, 在发生碱质子交换反应时也会导致可溶性 SiO_2 与硅酸盐之间的平衡破坏, 也会发生离子交换反应会导致水溶液的 pH 值升高, 这反过来又促进了玻璃溶解现象, 因为硅氧网络水解速率随着 pH 值的增加而增加。值得一提的是, 由图 3a 可见, 与碱-碱离子交换相比, 在流体和固体之间可以交换相似的碱元素(例如, $^7\text{Li}^+$ 交换 $^6\text{Li}^+$)^[51]。

3.3.2 GRAAL 模型

区别于碱-质子交换模型, GRAAL 模型中腐蚀层被认为是一种动态重组(通过

水解/缩合反应^[99])的残留水合玻璃(见图 4a~图 4c)。GRAAL 是玻璃蚀变的经验模型, 它能够对大部分玻璃的腐蚀行为进行解释与预测。法国原子能和替代能源委员会的工作人员们^[78, 85, 100-101]通过对 R7T7 型核密封玻璃在水溶液中变化进行总结, 并对 SON68 型玻璃进行大量的研究, 提出 GRAAL 模型来描述腐蚀速率下降直至残余速率过程中玻璃表面结构变化的动力学, 其主要认为: 1) 涉及到玻璃成分(碱、硼、硅等)交换和水解的反应在初始瞬间迅速发生; 2) 硅的水解反应速率决定了初始玻璃溶解速率; 3) 无论腐蚀条件如何, 这 2 种动力学之间的差异都会导致在玻璃/溶液界面处形成非晶层, 并认为其是通过水解和缩合反应逐渐重组; 4) 只要溶液相对于其构成元素(Si 、 Zr 、 Al 、 Ca 等)不饱和, 非晶层就会溶解; 5) 腐蚀层的形成阻止了水溶液与玻璃之间的离子交换, 从而控制腐蚀速率减慢; 6) 一些玻璃组成元素沉淀为结晶相。Gin 等^[102]在 $\text{pH}=9$ 的条件下发现腐蚀速率持续下降, 玻璃慢慢转变成均匀、均质的非晶蚀变层, 并且通过同位素实验证明这种无定形蚀变层不是硅酸盐网络水解产生的沉淀物, 它主要继承自玻璃结构^[103-105]。

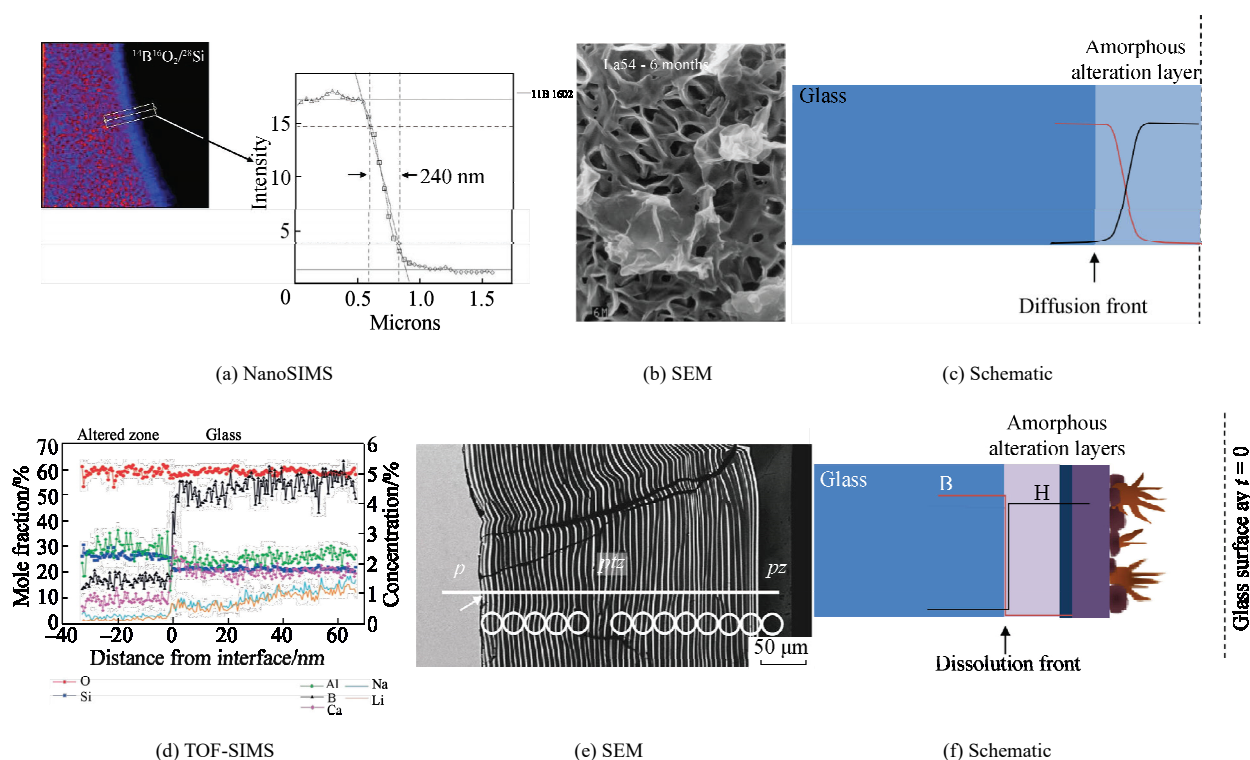


图 4 SAL 层形成过程、元素分布、及微观形貌^[79, 88, 99, 102]

Fig. 4 Formation process, element distribution, and microstructure of SAL layer^[79, 88, 99, 102]

而 Geisler 等^[106]在 $\text{pH}\approx 0$ 和 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的腐蚀条件下提出一个新的凝胶层形成的腐蚀模型: 界面耦合

溶解-再沉淀反应(ICDR)(见图 4d~图 4f)。在腐蚀开始时玻璃溶解, 直到溶液边界层中的无定形二氧化

硅达到过饱和。由于二氧化硅通过边界层的传质速率可能非常低,因为原硅酸聚合形成二氧化硅胶体,所以边界层内很快就能达到二氧化硅过饱和。饱和之后,二氧化硅胶体聚集、沉淀形成凝胶层,并导致边界界面层中的二氧化硅浓度降低,使得玻璃进一步的溶解,以上过程会导致 SAL 中出现化学振荡层(见图 4e)。Hellmen 等^[84]通过原子分辨率分析技术的数据揭示原始玻璃和蚀变区域之间的结构和化学界面始终非常尖锐,梯度在纳米到亚纳米范围内,这些发现支持了界面耦合溶解-再沉淀反应。

4 结论与展望

核玻璃在长时间尺度下的侵蚀无疑是迄今为止玻璃科学中最复杂的问题。因其组分包括数十种氧化物,存在冷却阶段形成的裂纹,玻璃块的几何形状复杂,热、化学和水边界条件是时变的,涉及许多耦合现象,另外深地质处置时间尺度下的安全性评估超出了直接验证的范围。因此需要发展 1 种或多种严谨的、多尺度的理论,将基本的理解整合到模型中,然后通过专门的实验进行验证,并结合自然或考古玻璃的腐蚀情况进行比较。

目前关于控制玻璃腐蚀的机制已经有一个基本的概念,以扩散、水合、水解、聚合、离子交换反应作为基础,将核废料玻璃腐蚀分为 3~5 个阶段^[7, 107–108]。在不同的腐蚀阶段会有 1 种或多种反应耦合发生控制着玻璃腐蚀速率的变化。其中最为复杂的阶段是速率下降阶段,尽管还存在一些争议但是在大量的实验基础上提出 3 个被广泛接受的可信的预测模型:化学亲和力模型、碱质子交换模型和 GRAAL 模型。但是其中使用大量的经验性参数,这限制了腐蚀模型的进一步发展及量化分析。要建立一个关于硅酸盐的普遍理论,还有一些工作要做。

未来预测硅酸盐玻璃在水环境中长期腐蚀的模型应考虑玻璃溶解和二氧化硅沉淀和生长的空间和时间耦合,控制化学物质通过不断增长的腐蚀区域的输送。具体问题包括但不限于:1) SAL 中孔隙率和结构随时间演化的情况,及其如何控制水溶液与玻璃之间物质的传输;2) 在实际过程中,核废料玻璃中的核裂变产物和锕系元素在玻璃腐蚀过程中反应中有何表现^[81, 109],放射性元素在放置过程中不仅会产生大量的热量,其产生的离子辐照也会对玻璃结构与 SAL 造成破坏^[110–112];3) 二氧化硅在反应界面的成核和生长是否会提高玻璃溶解速率。

参考文献:

- [1] GIN S, ABDELOUAS A, CRISCENTI L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. *Mater Today*, 2013, 16(6): 243–248.
- [2] HÖGBERG L. Root causes and impacts of severe accidents at large nuclear power plants[J]. *Ambio*, 2013, 42(3): 267–284.
- [3] WALLENUS J. Maximum efficiency nuclear waste transmutation[J]. *Ann Nucl Energy*, 2019, 125: 74–79.
- [4] 张琦超. 核废料储罐腐蚀过程中的氢吸收和氢脆行为研究[D]. 青岛: 中国科学院大学(中国科学院海洋研究所), 2020.
ZHANG Qichao. Analysis of hydrogen absorption and hydrogen embrittlement of high-level radioactive waste canisters during corrosion processes[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [5] 荣健, 刘展. 先进核能技术发展展望[J]. *原子能科学技术*, 2020, 54(9): 1638–1643.
RONG Jian, LIU Zhan. *At Energy Sci Technol*, 2020, 54(9): 1638–1643.
- [6] GIN S, DELAYE J M, ANGELI F, et al. Aqueous alteration of silicate glass: State of knowledge and perspectives[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2021, 5: 42.
- [7] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, et al. Recent advances in corrosion science applicable to disposal of high-level nuclear waste[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(20): 12327–12383.
- [8] GUO X L, GIN S, FRANKEL G S. Review of corrosion interactions between different materials relevant to disposal of high-level nuclear waste[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2020, 4: 34.
- [9] PRĂVĂLIE R, BANDOC G. Nuclear energy: between global electricity demand, worldwide decarbonisation imperativeness, and planetary environmental implications[J]. *J Environ Manage*, 2018, 209: 81–92.
- [10] STONEHAM A M. Nuclear fission: the interplay of science and technology[J]. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2010, 368(1923): 3295–3313.
- [11] HORVATH A, RACHLEW E. Nuclear power in the 21st century: challenges and possibilities[J]. *Ambio*, 2016, 45(Suppl 1): S38–S49.
- [12] SOVACOL B K, DWORKIN M. Overcoming the global injustices of energy poverty[J]. *Environ Sci Policy Sustain Dev*, 2012, 54(5): 14–28.
- [13] 陈泽坤, 张丽艳. 高放废液硼硅酸盐玻璃固化体热学性质和化学稳定性的统计结构模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1301–1309.
CHEN Zekun, ZHANG Liyan. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(5): 1301–1309.
- [14] 张建东. 利用飞行时间-二次离子质谱研究钨材料中的氢行为与 ISG 玻璃腐蚀层中的元素分布[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
ZHANG Jiandong. Study of the hydrogen behavior in tungsten and elemental distribution in the corroded layer of ISG glass using time-of-flight secondary ion mass spectrometry[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [15] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 144–215.
- [16] RALSTON K D, BIRBILIS N. Effect of grain size on corrosion: a review[J]. *CORROSION*, 2010, 66(7): 75005.
- [17] CHEN P, MA B G, TAN H B, et al. Utilization of Barium slag to improve chloride-binding ability of cement-based material[J]. *J Clean Prod*, 2021, 283: 124612.
- [18] 尹衍升. 深海及深海热液区环境服役装备与材料多因素耦合腐蚀

- 研究现状与趋势[J]. 广州航海学院学报, 2020, 28(1): 1–9.
- YIN Yansheng. J Guangzhou Marit Univ, 2020, 28(1): 1–9.
- [19] ZHANG Y X, LI H R, LIU S Y, et al. Raman spectroscopic study of irregular network in the process of glass conversion to CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics[J]. J Non Cryst Solids, 2021, 563: 120701.
- [20] BOUAKKAZ R, ABDELOUAS A, GRAMBOW B. Kinetic study and structural evolution of SON68 nuclear waste glass altered from 35 to 125 °C under unsaturated H₂O and D₂O¹⁸ vapour conditions[J]. Corros Sci, 2018, 134: 1–16.
- [21] EBERT W, HOBURG R F, BATES J. The sorption of water on obsidian and a nuclear waste glass[J]. Phys Chem Glasses, 1991, 32: 133–137.
- [22] 朱钦燊, 赵高凌, 韩高荣. 复合持续时间对 P₂O₅-Al₂O₃ 异相复合玻璃结构和力学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2023, 38(2): 170–176.
- ZHU Qingong, ZHAO Gaoling, HAN Gaorong. J Inorg Mater, 2023, 38(2): 170–176.
- [23] 邱建荣, 周时凤, 岳远征. 玻璃让未来更美好[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 877–878.
- QIU Jianrong, ZHOU Shifeng, YUE Yuanzheng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(4): 877–878.
- [24] 严静萍, 邓路, 胡丽丽. 磷酸盐玻璃结构与性能的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 1006–1021.
- YAN Jingping, DENG Lu, HU Lili. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(4): 1006–1021.
- [25] KOMATSU T. Design and control of crystallization in oxide glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2015, 428: 156–175.
- [26] MEAD R N, MOUNTJOY G. A molecular dynamics study of the atomic structure of (CaO)_x(SiO₂)_{1-x} glasses[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(29): 14273–14278.
- [27] RODRIGUES A, FEARN S, VILARIGUES M. Historic K-rich silicate glass surface alteration: Behaviour of high-silica content matrices[J]. Corros Sci, 2018, 145: 249–261.
- [28] AWAZU K, KAWAZOE H. Strained Si—O—Si bonds in amorphous SiO₂ materials: a family member of active centers in radio, photo, and chemical responses[J]. J Appl Phys, 2003, 94(10): 6243–6262.
- [29] ZHANG Y X, ZHANG T Z, LI H R, et al. Effect of surface grain structure on reaction of residual glass phase with hydrofluoric acid in glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2023, 49(19): 32228–32236.
- [30] LEDIEU A, DEVREUX F, BARBOUX P. The role of aluminium in the durability of aluminoborosilicate glasses[J]. Phys Chem Glasses, 2005, 46(1): 12–20.
- [31] MCGRATH B P, ICENHOWER J P, SHUH D K, et al. The structure of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass: impact on sodium ion exchange in H₂O and D₂O[J]. J Non Cryst Solids, 2001, 296(1/2): 10–26.
- [32] 范栋, 钟鑫, 王亚文, 等. 富铝 CMAS 对稀土硅酸盐环境障涂层的腐蚀行为与机制研究[J]. 无机材料学报, 2023, 38(5): 544–553.
- FAN Dong, ZHONG Xin, WANG Yawen, et al. J Inorg Mater, 2023, 38(5): 544–553.
- [33] 刘平平, 钟鑫, 张乐, 等. 硅酸锆环境障涂层抗熔盐腐蚀行为与机制研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(12): 1267–1274.
- LIU Pingping, ZHONG Xin, ZHANG Le, et al. J Inorg Mater, 2022, 37(12): 1267–1274.
- [34] PIERCE E M, REED L R, SHAW W J, et al. Experimental determination of the effect of the ratio of B/Al on glass dissolution along the nepheline (NaAlSi₃O₈)-malinkoite (NaBSiO₄) join[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74(9): 2634–2654.
- [35] SMETS B M J, THOLEN M G W. Leaching of glasses with molar composition 20Na₂O·10RO·xAl₂O₃·(70-x)SiO₂[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 67(4): 281–284.
- [36] KE X F, WANG X W, WANG Y D, et al. Mg and Al mixed effects on thermal properties in aluminosilicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(12): 7449–7459.
- [37] VIENNA J D, CRUM J V. Non-linear effects of alumina concentration on product consistency test response of waste glasses[J]. J Nucl Mater, 2018, 511: 396–405.
- [38] REISER J T, PARRUZOT B, GIN S, et al. Effects of Al:Si and (Al+Na):Si ratios on the static corrosion of sodium-boroaluminosilicate glasses[J]. Int J Appl Glass Sci, 2022, 13(1): 94–111.
- [39] BUNKER B C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 1994, 179: 300–308.
- [40] MANSAS C, DELAYE J M, CHARPENTIER T, et al. Drivers of water transport in glass: Chemical or topological effect of the glass network?[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(30): 16201–16215.
- [41] GIN S, NEILL L, FOURNIER M, et al. The controversial role of inter-diffusion in glass alteration[J]. Chem Geol, 2016, 440: 115–123.
- [42] WILD B, WHITE C E, BOURG I C. Molecular dynamics simulations of reverse osmosis in silica nanopores[J]. J Phys Chem C, 2022, 126(21): 9161–9172.
- [43] JAN A, ANOOP KRISHNAN N M. Diminished diffusion in the aged hydrated gels of irradiated borosilicate glasses[J]. J Phys Chem C, 2022, 126(35): 15037–15045.
- [44] GIN S, COLLIN M, JOLLIVET P, et al. Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 2169.
- [45] 曾惠丹, 邓逸凡, 李响, 等. 基于拓扑结构束缚理论的玻璃性质计算方法[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 1–10.
- ZENG Huidan, DENG Yifan, LI Xiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 1–10.
- [46] BAUM M, RIEUTORD F, JURANYI F, et al. Dynamical and structural properties of water in silica nanoconfinement: Impact of pore size, ion nature, and electrolyte concentration[J]. Langmuir, 2019, 35(33): 10780–10794.
- [47] KOHN S C, DUPREE R, SMITH M E. Proton environments and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR[J]. Nature, 1989, 337(6207): 539–541.
- [48] CURTI E, CROVISIER J L, MORVAN G, et al. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON₆₈): A kinetic and mineral alteration study[J]. Appl Geochem, 2006, 21(7): 1152–1168.
- [49] TOURNIÉ A, RICCIARDI P, COLOMBAN P. Glass corrosion mechanisms: a multiscale analysis[J]. Solid State Ion, 2008, 179(38): 2142–2154.
- [50] DOREMUS R H. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface[J]. J Non Cryst Solids, 1975, 19: 137–144.
- [51] NEEWAY J J, KERISIT S N, LIU J A, et al. Ion-exchange interdiffusion model with potential application to long-term nuclear waste glass performance[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(17): 9374–9384.
- [52] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, et al. Recent advances in corrosion science applicable to disposal of high-level nuclear waste[J]. Chem Rev, 2021, 121(20): 12327–12383.
- [53] ZHANG L Y, GUO X J. Thermal history and its implications: A case study for ion exchange[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(7): 3971–3977.
- [54] 王衍行, 李现梓, 杨鹏慧, 等. 玻璃离子交换的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2257–2269.

- WANG Yanhang, LI Xianzi, YANG Penghui, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2257–2269.
- [55] DUGGER D L, STANTON J H, IRBY B N, et al. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica Gel¹ [J]. J Phys Chem, 1964, 68(4): 757–760.
- [56] GRAMBOW B. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion[J]. MRS Proc, 1984, 44: 15.
- [57] MCGRAIL B P, EBERT W L, BAKEL A J, et al. Measurement of kinetic rate law parameters on a Na–Ca–Al borosilicate glass for low-activity waste[J]. J Nucl Mater, 1997, 249(2–3): 175–189.
- [58] MCGRAIL B P, MARTIN P F, LINDENMEIER C W. Accelerated Testing of Waste forms using a Novel Pressurized Unsaturated flow (PUF) Method[J]. MRS Online Proc Libr, 1996, 465(1): 253–260.
- [59] MA T Q, JIVKOV A P, LI W P, et al. A mechanistic model for long-term nuclear waste glass dissolution integrating chemical affinity and interfacial diffusion barrier[J]. J Nucl Mater, 2017, 486: 70–85.
- [60] PAUL A. Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach[J]. J Mater Sci, 1977, 12(11): 2246–2268.
- [61] JANTZEN C M. Nuclear waste glass durability: I, predicting environmental response from thermodynamic (pourbaix) diagrams[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(9): 2433–2448.
- [62] JANTZEN C M, PLODINEC M J. Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability[J]. J Non Cryst Solids, 1984, 67(1–3): 207–223.
- [63] CHAVE T, FRUGIER P, AYRAL A, et al. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution[J]. J Nucl Mater, 2007, 362(2/3): 466–473.
- [64] GIN S, MESTRE J P. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5[J]. J Nucl Mater, 2001, 295(1): 83–96.
- [65] ALLOTEAU F, MAJÉRUS O, BIRON I, et al. Temperature-dependent mechanisms of the atmospheric alteration of a mixed-alkali lime silicate glass[J]. Corros Sci, 2019, 159: 108129.
- [66] ABRAITIS P K, LIVENS F R, MONTEITH J E, et al. The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems[J]. Appl Geochem, 2000, 15(9): 1399–1416.
- [67] AAGAARD P, HELGESON H C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations[J]. Am J Sci, 1982, 282(3): 237–285.
- [68] ICENHOWER J P, SAMSON S, LÜTTGE A, et al. Towards a consistent rate law: Glass corrosion kinetics near saturation[J]. Geol Soc Lond Spec Publ, 2004, 236(1): 579–594.
- [69] CONRADT R. Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: a review[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(3): 728–735.
- [70] KRITZER P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review[J]. J Supercrit Fluids, 2004, 29(1/2): 1–29.
- [71] NEEWAY J, ABDELOUAS A, GRAMBOW B, et al. Dissolution mechanism of the SON68 reference nuclear waste glass: new data in dynamic system in silica saturation conditions[J]. J Nucl Mater, 2011, 415(1): 31–37.
- [72] ADVOCAT T, CROVISIER J L, VERNAZ E, et al. Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: Mechanisms and rate as a function of pH[J]. MRS Online Proc Libr, 1990, 212(1): 57–64.
- [73] GIN S, GUO X L, DELAYE J M, et al. Insights into the mechanisms controlling the residual corrosion rate of borosilicate glasses[J]. NPJ Mater Degrad, 2020, 4: 41.
- [74] IWALEWA T M, QU T Y, FARNAN I. Investigation of the maximum dissolution rates and temperature dependence of a simulated UK nuclear waste glass in circum-neutral media at 40 and 90 °C in a dynamic system[J]. Appl Geochem, 2017, 82: 177–190.
- [75] FENG X, FU L, CHOUDHURY T K, et al. Mechanistic effects of deuteration on the aqueous corrosion of nuclear waste glasses[J]. MRS Online Proc Libr, 1990, 212(1): 49–56.
- [76] JÉGOU C, GIN S, LARCHÉ F. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: Effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate[J]. J Nucl Mater, 2000, 280(2): 216–229.
- [77] FRUGIER P, MINET Y, RAJMOHAN N, et al. Modeling glass corrosion with GRAAL[J]. NPJ Mater Degrad, 2018, 2: 35.
- [78] 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.
- [79] GEISLER T, DOHMEN L, LENTING C, et al. Real-time *in situ* observations of reaction and transport phenomena during silicate glass corrosion by fluid-cell Raman spectroscopy[J]. Nat Mater, 2019, 18(4): 342–348.
- [80] ICENHOWER J P, MCGRAIL B P, SHAW W J, et al. Experimentally determined dissolution kinetics of Na-rich borosilicate glass at far from equilibrium conditions: implications for Transition State Theory[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(12): 2767–2788.
- [81] GEISLER T, NAGEL T, KILBURN M R, et al. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2015, 158: 112–129.
- [82] CAILLETEAU C, ANGELI F, DEVREUX F, et al. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms[J]. Nat Mater, 2008, 7(12): 978–983.
- [83] POLUEKTOV P P, SCHMIDT O V, KASCHEEV V A, et al. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass[J]. J Nucl Mater, 2017, 484: 357–366.
- [84] HELLMANN R, COTTE S, CADEL E, et al. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion[J]. Nat Mater, 2015, 14(3): 307–311.
- [85] FRUGIER P, GIN S, MINET Y, et al. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model[J]. J Nucl Mater, 2008, 380(1–3): 8–21.
- [86] LENTING C, PLÜMPER O, KILBURN M, et al. Towards a unifying mechanistic model for silicate glass corrosion[J]. NPJ Mater Degrad, 2018, 2: 28.
- [87] JOLLIVET P, GALOISY L, CALAS G, et al. Zirconium local environment in simplified nuclear glasses altered in basic, neutral or acidic conditions: Evidence of a double-layered gel[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 503–504: 268–278.
- [88] GIN S, GUITTONNEAU C, GODON N, et al. Nuclear glass durability: new insight into alteration layer properties[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(38): 18696–18706.
- [89] GRAMBOW B, MÜLLER R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment[J]. J Nucl Mater, 2001, 298(1/2): 112–124.
- [90] HOPF J, ESKELSEN J R, CHIU M, et al. Toward an understanding of surface layer formation, growth, and transformation at the glass-fluid interface[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2018, 229: 65–84.
- [91] BANSAL N, MOHANTY B C, SINGH K. Diffusional investigation of alkali ions from composition tuned glass substrates to Mo-thin film for solar cell application[J]. Surf Interfaces, 2021, 24: 101060.

- [92] COLLIN M, FOURNIER M, CHARPENTIER T, et al. Impact of alkali on the passivation of silicate glass[J]. NPJ Mater Degrad, 2018, 2: 16.
- [93] STRACHAN D, NEEWAY J J, PEDERSON L, et al. On the dissolution of a borosilicate glass with the use of isotopic tracing - Insights into the mechanism for the long-term dissolution rate[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2022, 318: 213–229.
- [94] RANA M A, DOUGLAS R W. The Reaction between Glass and Water. Part I. Experimental Methods and Observations[J]. Phys. Chem. Glasses-B, 1961, 2: 179–195.
- [95] RANA M A, DOUGLAS R W. The Reaction between Glass and Water. Part 2. Discussion for the Results.[J]. Phys. Chem. Glasses-B, 1961, 2: 196–204.
- [96] CHEN Y, MCGRIL B P, ENGEL D W. Source-term analysis for Hanford low-activity tank waste using the reaction-transport code AREST-CT[J]. MRS Online Proc Libr, 1996, 465(1): 1051–1058.
- [97] SHENG J W, LUO S G, TANG B L. Temperature effects on the leaching behavior of a high-level waste glass form[J]. Nucl Technol, 1998, 123(3): 296–303.
- [98] NGO D, LIU H S, KAYA H, et al. Dissolution of silica component of glass network at early stage of corrosion in initially silica-saturated solution[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(11): 6649–6657.
- [99] VALLE N, VERNEY-CARRON A, STERPENICH J, et al. Elemental and isotopic (^{29}Si and ^{18}O) tracing of glass alteration mechanisms[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74(12): 3412–3431.
- [100] FRUGIER P, CHAVE T, GIN S, et al. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water[J]. J Nucl Mater, 2009, 392(3): 552–567.
- [101] DEBURE M, DE WINDT L, FRUGIER P, et al. HLW glass dissolution in the presence of magnesium carbonate: diffusion cell experiment and coupled modeling of diffusion and geochemical interactions[J]. J Nucl Mater, 2013, 443(1–3): 507–521.
- [102] GIN S, JOLLIVET P, FOURNIER M, et al. The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: a mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2015, 151: 68–85.
- [103] BRIMAN I M, RÉBISCOUL D, DIAT O, et al. Dynamics of water confined in gel formed during glass alteration at a picosecond scale[J]. Procedia Earth Planet Sci, 2013, 7: 733–737.
- [104] DERUELLE O, SPALLA O, BARBOUX P, et al. Growth and ripening of porous layers in water altered glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2000, 261(1–3): 237–251.
- [105] BRIMAN I M, RÉBISCOUL D, DIAT O, et al. Impact of pore size and pore surface composition on the dynamics of confined water in highly ordered porous silica[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(12): 7021–7028.
- [106] GEISLER T, JANSSEN A, SCHEITER D, et al. Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: a new corrosion mechanism[J]. J Non Cryst Solids, 2010, 356(28–30): 1458–1465.
- [107] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, et al. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals[J]. NPJ Mater Degrad, 2018, 2: 15.
- [108] RIEKE P C, KERISIT S, RYAN J V, et al. Adaptation of the GRAAL model of Glass Reactivity to accommodate non-linear diffusivity[J]. J Nucl Mater, 2018, 512: 79–93.
- [109] 欧阳琴, 王艳菲, 徐剑, 等. 核用碳化硅纤维增强碳化硅复合材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2022, 37(8): 821–840.
- OUYANG Qin, WANG Yanfei, XU Jian, et al. J Inorg Mater, 2022, 37(8): 821–840.
- [110] ZHANG H H, SUZUKI-MURESAN T, GIN S, et al. Effects of vapor hydration and radiation on the leaching behavior of nuclear glass[J]. J Nucl Mater, 2023, 578: 154368.
- [111] ZHANG X Y, YANG F, ZHU S K, et al. Influence of ion radiation on leaching behavior of borosilicate glass[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 602: 122091.
- [112] SUN Z, LV P, ZHANG J D, et al. Morphology and chemical composition of Si-ion-irradiated zirconolite glass-ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(8): 3610–3620.

Corrosion Mechanism of Borosilicate Nuclear Waste Glass During Deep Geological Disposal: A Short Review

ZHANG Yuxuan^{1,2}, MA Rui^{1,2}, CUI Xiutao², WU Nannan¹, OUYANG Shunli^{1,2}

(1. Guangzhou Maritime University, Guangzhou 510725, China;

2. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Extended Abstract

The possibility and potential impact of a nuclear accident are a subject of debate and a key factor in public concern for nuclear facilities virtually since the first reactor. Although nuclear power plants have several built-in physical barriers to maintain the safety of the system, they are designed to prevent radioactive isotopes from escaping into the environment. However, the experiences for past few decades indicate that nuclear accidents can happen. The radioactive waste produced by nuclear power plants also threatens the natural environment and human health. It can exist in the natural environment for up to 100 000 years. Deep geological disposal of spent fuel and radioactive waste is the most feasible and safe option. The permanent disposal of highly radioactive nuclear waste is to place it in a container that can be isolated from the natural environment until the radioactivity of the fission products reducing to a safe level. The short-term and long-term corrosion mechanism of glass is one of the key points. The current research is to use various methods to simulate the short-term and long-term behaviors of the glass body in different geological environments. However, there is a lack of effective connections between various experiments. In just a few decades after the vitrified body is buried, countless problems that are not considered in the disposal of waste glass are discovered. The current situation is that existing research results lag

far behind actual needs. From this point of view, research related to the corrosion of solidified glass is not a precautionary measure, but an urgent one that cannot be delayed.

Borosilicate glass is currently a material of choice internationally for immobilizing high-level nuclear waste, including excess plutonium from dismantled nuclear weapons and highly radioactive liquid/solid waste from spent fuel reprocessing. In geological repositories, nuclear waste containing borosilicate glass is embedded in a multi-barrier containment system that should prevent water from entering the glass and the release of radioactive materials. However, groundwater corrosion of glass over long-term storage beyond geological time scales cannot be ruled out, so experimental glass corrosion studies, especially those dealing with corrosion mechanisms, are crucial to assess the long-term performance of glass. After long-term observation and experiments, the corrosion of glass in an aqueous solution environment is often divided into five stages, *i.e.*, interdiffusion between solid and liquid stage, rapid initial reaction with the contact solution stage, corrosion rate decreases stage, residual rate stage and alteration recovery stage. Although these behaviors are not experienced by all materials under all corrosion conditions, one or more of the above can perfectly describe the corrosion process of the material. Three reactions usually occur during the reaction process, *i.e.*, (1) hydration reaction (diffusion), water enters the glass as a complete molecule, (2) hydrolysis reaction, water reacts with the metal-oxygen bond in the glass to generate hydroxyl groups, and (3) ion exchange reaction, the modified cations in the glass are replaced by protons or other cations in the water. There is still controversy for the mechanism that controls the decrease in corrosion rate, but it is basically divided into two situations. One is due to the increase in the concentration of silicon at the interface, which causes the leaching rate to decrease, and another is due to the formation of a corrosion layer at the interface. Large molecules cannot be transferred. There are currently three most competitive models that are widely accepted. The first model is a chemical affinity model, which is based on the concept of "deviation from equilibrium" and can solve the problem of dissolution of the glass network, changes in pH value, precipitation of stable or metastable reaction products, and secondary problems at the interface (reaction zone) between glass and solution. Issues such as silicon oxide saturation and residual affinity of long-term reactions under near-saturated conditions; the second model is an alkali-proton exchange model to form a corrosion layer based on ion exchange reactions. The corrosion layer is considered as the ion exchange of protons with network modifiers such as Na^+ . The reaction produces products with silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) groups. The silanol group is repolymerized to form the residual hydrated glass layer. The third model is a gel layer model, which believes that the corrosion layer formed can effectively protect the remaining glass from being corroded. It proposes the release of substances in the glass into the solution, that is, the corrosion rate is determined by the transmission characteristics of the "gel layer".

Summary and prospects The corrosion of nuclear waste glass over long-time is undoubtedly the most complex problem in glass science to date. Because its components include dozens of oxides, there are cracks formed during the cooling stage, the geometry of the glass block is complex, the thermal, chemical and water boundary conditions are time-varying, involving many coupling phenomena. In addition, the time scale of deep geological disposal security assessment goes beyond direct verification. There is therefore a need to develop one or more rigorous, multi-scale theories to integrate basic understandings into models, which can be verified through dedicated experiments and compared with corrosion in natural or archaeological glass. Future models predicting a long-term corrosion of silicate glasses in aqueous environments should consider the spatial and temporal coupling of glass dissolution and silica precipitation and growth, controlling the transport of chemicals through the growing corrosion zone. Some specific issues include the evolution of porosity and structure over time in SAL, and how to control the transfer of materials between the aqueous solution and the glass; in the actual process, the nuclear fission products and actinides in the nuclear waste glass are what is the reaction during the glass corrosion process. Radioactive elements generate a large amount of heat during the placement process, and the ion irradiation they generate cause damage to the glass structure and SAL. The nucleation and growth of silicon dioxide at the reaction interface affect the glass dissolution rates and the use of ceramics and glass-ceramics for deep geological disposal of radioactive nuclear waste.

Keywords nuclear waste glass; corrosion; chemical affinity model; altered layer