

模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体钼分相与化学稳定性的结构基因模拟

戴 晨^{1,2}, 李 洪³, 张丽艳², 胡丽丽², 朱小莉¹, 潘安练¹

(1. 湖南大学, 材料科学与工程学院, 长沙 410082, 中国;

2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 高功率激光单元技术实验室, 上海 201800, 中国;

3. 日本电气硝子株式会社(NEG)美国分公司, 北卡罗来纳 28150, 美国)

摘 要: 碱金属钼酸盐黄相在高放废液玻璃固化过程中难以处理, 严重影响玻璃的化学稳定性。为了对高钼废液固化玻璃的化学稳定性进行较为准确的预判, 从而加速配方研发进程, 利用玻璃结构基因模拟法(GSgM)研究了高 Mo (2.6%~3.3%, 质量分数)模拟高放废液硼硅酸盐玻璃的化稳性和钼分相累积情况, 建立了 B、Li、Na、Mo 浸出率、玻璃转变温度和钼分相累积程度的结构预测模型, 并进行了模型验证。研究显示, 在本工作的成分研究范围内, 钼分相成分主要为 CsLiMoO₄(水溶性黄相)及 CaMoO₄(耐水性晶相)。成分-结构-性质关系表明, 提高 Li₂O 和 CaO 会显著促进钼分相的形成。518~528 cm⁻¹ Si—O—Si 振动增强, 则钼分相加剧, 但 [BO₃] 基团中 B—O—B 振动增强, 可有效减少钼分相的析出。模型验证结果表明, 各性质的结构预测模型可对设计玻璃的化稳性及钼分相累积程度进行快速预测, 以筛选设计玻璃配方是否有进一步研究的必要。

关键词: 高放废液; 硼硅酸盐玻璃固化; 钼分相; 浸出率; 结构基因模拟

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2068-13

网络出版时间: 2024-05-09



放射性废物的无害化处理是核工业安全发展的重要保障^[1], 其中高放废液(HLW)来源于乏燃料循环的后处理端, 具有化学成分复杂、放射性强、毒性大、半衰期长和释热量高的特点, 一旦泄露将对生态环境造成非常严重的危害^[2]。

目前, 将放射性核素固定在玻璃中进行深地质储存以避免其流入生物圈是处理 HLW 的唯一工程化手段^[3]。由于合理的熔化温度、广泛的元素包容率、良好的化学稳定性及抗辐照等性能, 硼硅酸盐玻璃成为国际高放废液玻璃固化的首选基材。HLW 固化玻璃并非为均一的玻璃态, 其存在普遍的分相(如硼硅固化体中的硼硅分相、钼分相)、析晶(如硼硅固化体中的霞石、尖晶石、磷灰石等)及贵金属颗粒等夹杂物^[4]。化学稳定性是衡量固化体产品性能的关键指标, 决定了固化体在长期储存过程中与水接触时保持其结构完整及防止核素浸出的可靠性^[5-6]。通常采用玻璃固化体国际标准中的产品一

致性测试法^[7](PCT)进行硼硅玻璃固化体的化学稳定性测试。PCT 为粉末法, 测试时间为 7 d (PCT-7), 是一种短时间内进行化稳性加速表征的测试方法, 其测试结果波动主要来源于过筛样品的比表面积估算误差及固化体粉末样品的取样代表性误差。因此, 根据 EJ 1186-2005 核行业标准要求^[8], 固化体中各元素的浸出率分别小于 1 g·m⁻²·d⁻¹ 即证明固化体化稳性合格。由于化稳性的测试过程复杂且耗时较长, 极大地阻碍了 HLW 固化玻璃配方的研究进程。

欧美等有核国家在核废料固化工程上采用成分-性质数理统计模拟法(C-P 法)对设计玻璃固化体的关键性质进行预测, 其建模基础为数十年间积累、拥有大量实验数据的成分-性质数据库^[9-12]。尽管化稳性与玻璃成分呈非线性关系, 但在大量实验数据的基础上, 成分-化稳性模型仍可达到使用精度及预测可靠性要求。对于硼硅固化体的化稳性预测, 主要关注硼和碱金属离子的浸出, 含钼源项则需监

收稿日期: 2023-12-04。 修订日期: 2024-01-08。

基金项目: 两步法冷坩埚玻璃固化工程样机研制及验证(FKY1683ZH G001SSJS-B01-001)。

第一作者: 戴晨(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张丽艳(1971—), 女, 博士, 副研究员;

朱小莉(1979—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-12-04. Revised date: 2024-01-08.

First author: DAI Chen(1999—), male, Master candidate.

E-mail: dc1228@hnu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Liyan (1971—), female, Ph.D., Associate Professor;

ZHU Xiaoli (1979—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jndxzly@hotmail.com; zhuxiaoli@hnu.edu.cn

测钼离子的浸出。美国太平洋西北国家实验室数据库的成分-元素浸出率模型中, B 浸出率模型精度为 0.80 (1 119 个数据), Na 浸出率模型精度为 0.81 (1 127 个数据), Li 浸出率模型精度为 0.80 (770 个数据)^[13], P 值均小于 0.000 1(即统计正确性大于 99.99%), 可准确用于判断设计玻璃固化体成分是否可达到固化要求。

中国 HLW 硼硅玻璃固化配方研究刚刚起步, 尚无足够的数据积累进行成分-化稳性快速预测。鉴于近年来玻璃结构基因模拟法(GSgM)在激光玻璃性质模拟及成分设计上的成功应用^[14-16], 在中国某高钼、高锆、高铀系核素(由稀土替代)模拟动力堆源项的硼硅固化玻璃配方研发初期阶段, 借助 GSgM 法, 在数据量极少的情况下进行了关键元素浸出率的快速预判^[17]。对化稳性预测合格的配方进行后续大尺寸玻璃制备及其它主要性质测试(如 28 d 化稳性、黏度、电阻率、液相线温度、热学、力学及机械性质等), 剔除不合格配方以节省实验时间及研究成本。因此, 化稳性的 GSgM 模拟已成为加速固化体配方研究的重要手段。高钼源项硼硅固化玻璃极易出现钼分相, 形成碱金属钼酸盐(如 Na_2MoO_4 、 CsLiMoO_4 、 Li_2MoO_4 等高水溶性的黄色晶相)及碱土金属钼酸盐(如白色 CaMoO_4 晶相)^[18-20]。 CaMoO_4 具有良好的耐水性, 可显著降低 HLW 固化玻璃的 Mo 浸出率, 通过配方调整促进 CaMoO_4 的形成可用于高 Mo HLW 玻璃固化^[21-23]。

针对此模拟高钼源项硼硅玻璃固化体极易出现钼分相的特点, 本工作以玻璃固化体的红外光谱作为结构分析数据, 利用 GSgM 法建立关键元素 B、Li、Na、Mo 浸出率、玻璃转变温度及钼分相程度的结构预测模型, 对固化体化稳性及钼分相程度进行较为准确的预判, 以达到快速筛选玻璃配方的目的。

1 实验

1.1 配方设计

本研究中, 模拟动力堆源项含有 23 种元素, 一价元素用 Li、Na、Cs 代表, 二价元素用 Ca、Ba 代表, 多种铀系元素用数种稀土替代。玻璃固化配方设计中习惯采用质量百分比。表 1 为设计玻璃配方, 围绕基础玻璃(Baseline)^[17]进行单组分变化(OCAT)数理统计实验设计, 针对改变的氧化物包括 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 Li_2O 及 Cs_2O , 其余氧化物的 OCAT 设计将在未来的工作中完成。OCAT 是玻璃固化领域常用的配方设计方法, 在统计学上可以减少数据间的相关性, 易于得出正确的统计性结论。当针对改变某一成分时, 其余组分与 Baseline 中的玻璃组分保持同比例变化, 相关计算公式如式(1)和式(2)所示^[24-25]。

$$g_i = g_{Bi} + \Delta_i \quad (1)$$

$$g_h = g_{Bh} - \frac{\Delta_i g_{Bh}}{1 - g_{Bi}} h \neq i \quad (2)$$

表 1 设计玻璃配方
Table 1 Designed glass composition

Sample	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	ZnO	CaO	Li_2O	BaO	Cs_2O	RE_2O_3	ZrO_2	MoO ₃
Si-1	32.00	16.97	6.79	6.28	3.39	10.61	2.68	1.83	1.79	8.61	5.66	3.39
Si-2	43.00	14.22	5.69	5.26	2.84	8.89	2.25	1.54	1.50	7.22	4.74	2.84
B-1	42.23	10.00	6.35	5.88	3.18	9.93	2.51	1.72	1.67	8.06	5.29	3.18
B-2	37.54	20.00	5.65	5.23	2.82	8.83	2.23	1.53	1.49	7.17	4.71	2.82
Al-1	41.58	15.64	2.00	5.79	3.13	9.78	2.47	1.69	1.65	7.94	5.21	3.13
Al-2	38.19	14.36	10.00	5.32	2.87	8.98	2.27	1.55	1.51	7.29	4.79	2.87
Na-1	38.01	14.29	5.72	10.00	2.86	8.94	2.26	1.54	1.51	7.25	4.76	2.86
Na-2	35.47	13.34	5.34	16.00	2.67	8.34	2.11	1.44	1.41	6.77	4.45	2.67
Ca-1	40.40	15.20	6.08	5.62	3.04	8.20	2.40	1.64	1.60	7.71	5.07	3.04
Ca-2	39.70	14.93	5.97	5.53	2.99	9.80	2.36	1.61	1.57	7.58	4.98	2.99
Li-1	40.44	15.21	6.08	5.63	3.04	9.51	1.00	1.64	1.60	7.72	5.07	3.04
Li-2	39.22	14.75	5.90	5.46	2.95	9.22	4.00	1.59	1.55	7.49	4.92	2.95
Li-3	38.81	14.60	5.84	5.40	2.92	9.13	5.00	1.58	1.54	7.41	4.87	2.92
Cs-1	40.12	15.09	6.04	5.58	3.02	9.43	2.38	1.63	1.00	7.66	5.03	3.02
Cs-2	39.51	14.86	5.94	5.50	2.97	9.29	2.35	1.61	2.50	7.54	4.95	2.97

RE_2O_3 is rare earth oxides; w is mass fraction.

其中: g_i 为第 i 个玻璃成分 OCAT 变化后的质量分数; g_{Bi} 为 Baseline 中第 i 个玻璃成分的质量分数; Δ_i 为第 i 个玻璃成分 OCAT 变化量; g_h 为 OCAT 变化后第 h 个玻璃成分的质量分数; g_{Bh} 为 Baseline 中第 h 个玻璃成分的质量分数。

1.2 玻璃制备

以分析纯氧化物为原料, 每个样品按照表 1 的玻璃配比称取原料 130 g 和 800 g 各一份(130 g 样品用于配方的初步筛选, 分相或析晶严重则不进行 800 g 样品配料)。使用高温熔融法制备玻璃样品, 小样品(130 g)充分研磨后在 1 200 °C 下熔化 1.0~1.5 h, 出炉前在炉膛内摇动坩埚数十圈进行玻璃均化后浇注于铸铁模具中。大样品(800 g)充分混合后于 1 200 °C 下熔化 1 h, 搅拌澄清 1 h 后将玻璃熔液浇注在铸铁模具中成型, 置于马弗炉中在各自转变温度下退火。

1.3 测试

使用 X 射线粉末衍射仪(ARL X TRA)获得玻璃样品的 X 射线衍射谱(XRD), 使用 Cu 靶测试, K_α ($\lambda=0.1541\text{ nm}$), 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$ 。使用红外光谱仪(Thermo Nicolet 6 700 NEXU)获得玻璃样品的傅里叶红外吸收光谱(FTIR), 测试范围为 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描步长为 0.482 cm^{-1} 。使用红外级 KBr 试剂和样品粉末的压制测试样品, KBr 和样品的质量比为 100:1。差示扫描量热仪(DSC, NETZSCH STA 409 PC/PG)用来获得样品的 DSC 曲线, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

参照 ASTM C1285-14 标准中的 PCT-7 方法进行化学稳定性测试^[7]。将玻璃样品破碎过筛(100~200 目, 粒径尺寸为 $75\sim 150\text{ }\mu\text{m}$), 用无水乙醇和去离子水超声洗净并干燥。2 个平行样本, 各取 1.5 g 玻璃粉末放入装有 15 mL 去离子水的聚四氟乙烯容器中, 密封在反应釜中于 90°C 烘箱内放置 7 d。使用电感耦合等离子体光谱仪(ICAP 6 300)获得浸泡液中 B、Li、Mo、Na 元素的质量浓度。归一化元素浸出率根据式(3)计算:

$$r_i = \frac{c_i \cdot V}{t \cdot w_i \cdot S_A} \quad (3)$$

其中: r_i 为样品 i 元素的归一化元素浸出率, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; c_i 为样品浸出液中 i 元素的质量浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; V 为浸泡液的体积, m^3 ; S_A 为固体颗粒表面积, m^2 ; t 为浸泡实验的时间, d; w_i 为玻璃样品中 i 元素的质量分数。

1.4 结构基因建模原理

结构基因模拟法基于 Cornell 一阶线性模型公

式^[26]:

$$t_\alpha(P_\alpha) = \sum_{i=1}^N b_{\alpha i} \times x_i \quad (4)$$

其中: C-P 模型中, $b_{\alpha i}$ 代表第 α 个性质的第 i 个分量系数; t_α 表示性质 P_α 的变换或者恒等变换; x_i 表示第 i 个成分的质量分数或摩尔分数; N 是成分数

量, 由于归一化 $\sum_{i=1}^N x_i = 1$, 故只有 $N-1$ 个成分是独立的。对于结构基因模拟, 使用玻璃结构单元的相对“浓度”代替式(4)中的玻璃组成项, 从而建立结构-性质(S-P)模型^[27]。成分-结构(S-C)模型则是将式(4)中性质项 P_α 替换成玻璃结构单元, 以筛选出对结构有显著统计影响的玻璃成分。

判定系数(R_{sq})表示模拟精度, 越接近于 1 表明模拟精度越高。 P -value 值为模拟因素的统计显著性(模型出错的概率)。 P -value<0.05, 证明模型已经具有统计可靠性(模型有超过 95%的概率是正确的), P -value<0.01, 表明模拟因素十分显著(模型有超过 99%的概率是正确的)。均方根误差(RMSE, Root Mean Square Error)越低, 则模型拟合误差越小。

2 结果与讨论

2.1 玻璃性能

在表 1 的配方中, 所有 130 g 样品皆为透明玻璃, 而在 800 g 粉料玻璃制备过程中, 观察到坩埚中某些玻璃熔体的中下部有明显的分相物质出现, 浇注时分相物质随坩埚底部玻璃液流出后呈现于逐渐冷却的玻璃样品表面或内部, 呈黄白混杂特征。图 1 为样品的 4 类代表性钼分相程度照片, 初步分析黄色物质为碱金属钼酸盐, 白色物质为 CaMoO_4 晶体, 二者混合析出。

为研究玻璃钼分相物质的组成, 对 B-1、Li-3 和 Ca-1 样品玻璃钼分相部分进行 XRD 测试。如图 2 所示, 样品中检测到的钼酸盐主要为 CsLiMoO_4 和 CaMoO_4 。当 MoO_3 含量高于 1.3% (质量分数, 下同)时, 含 Cs 的硼硅酸盐玻璃易形成 CsLiMoO_4 ^[28], 本工作玻璃配方中 MoO_3 含量范围为 2.6%~3.3%, 实验结果与文献[28]报道结果相符。

大、小样品钼分相情况不一致, 分析认为是钼分相累积程度及样品冷却速度不同造成的。小样品由于熔体量少, 钼分相脱离玻璃网络但未累积到足以被肉眼观察的分相体量, 且小样品浇注后迅速冷却, 细微分相来不及积聚, 因此阻止了钼分相的进一步析出; 而大玻璃样品熔体量大, 析出的钼分相

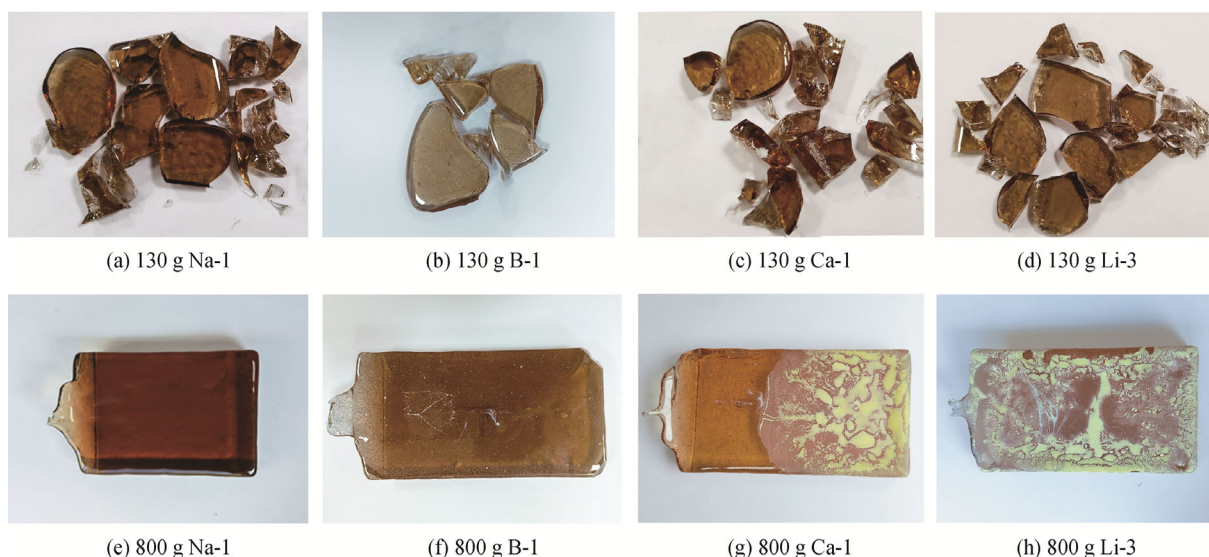


图 1 大小样品的差异以及不同程度钼分相
Fig. 1 Differences in sample size and Mo-phase separation

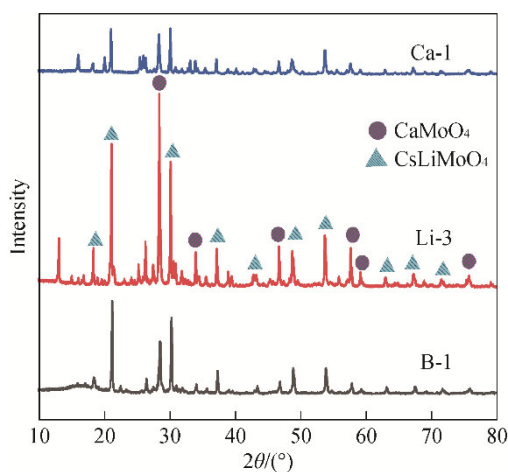


图 2 玻璃钼分相部分的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of Mo-phase separation part

逐渐累积于玻璃熔体中, 累积程度足以被肉眼观察到, 且大尺寸样品冷却速度缓慢, 会促进钼分相的进一步析出。

为区分不同玻璃样品的钼分相程度, 设置了评估参数“钼分相估值(PS, 其值为 x_{PS})”。评估标准为: 首先目测评估分相部分占玻璃表面的比例, 其次观察玻璃内部是否还有分相存在, 综合评估后给予评分。0%为无钼分相玻璃, 分值越高, 表明分相程度越严重。以图 1 的 Na-1, B-1, Ca-1 和 Li-3 样品为例, 其 x_{PS} 分别评定为 0%、30%、50%、100%, 以此建立相关的玻璃结构- x_{PS} 模型, 研究钼分相程度与哪些结构单元存在关联。

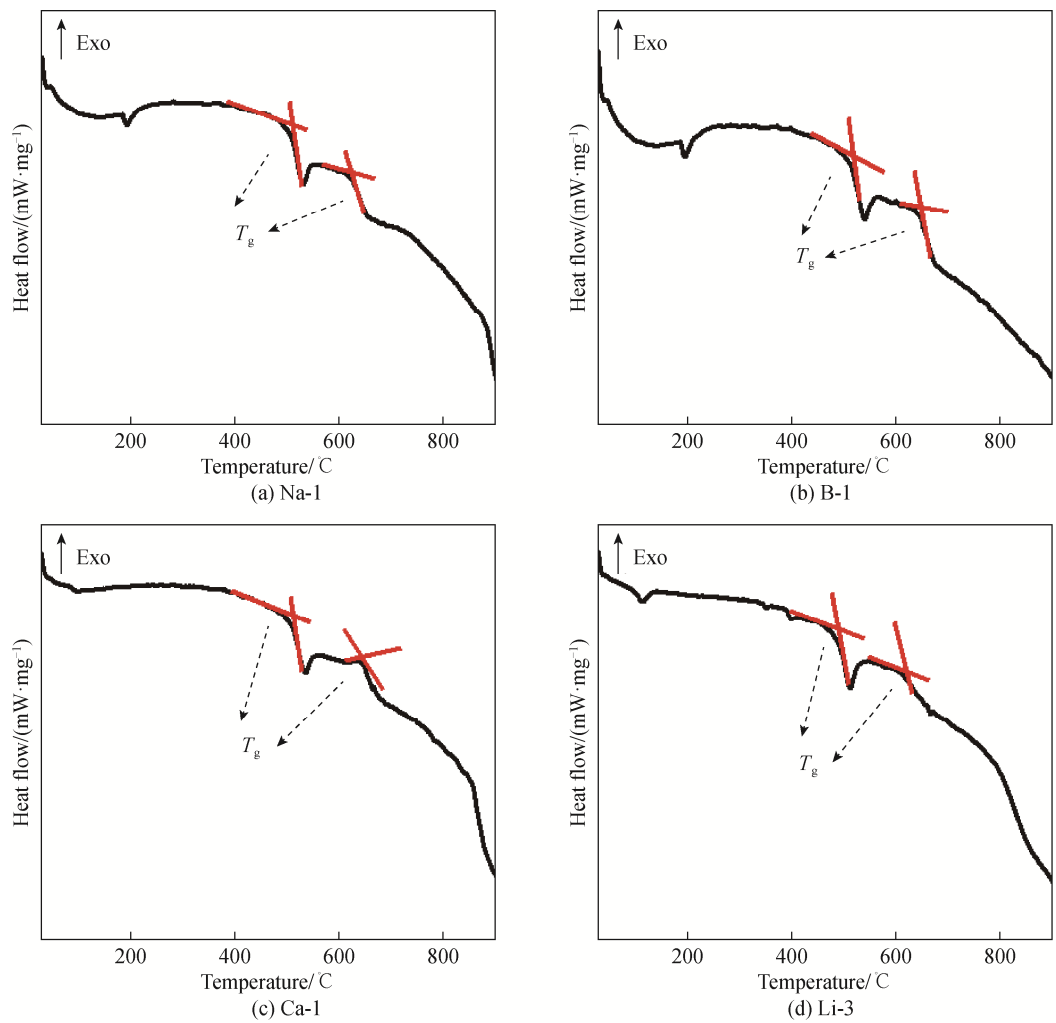
DSC 测试取样均来自透明玻璃部分, 表 1 中所

有大玻璃样品的 DSC 曲线皆观察到明显的“双玻璃转变温度(T_g)”现象, 表明玻璃中存在 2 种玻璃相, 判断为硼硅分相^[29-30], 本工作取第 1 拐点温度为 T_g 。图 3 列出了 Na-1、B-1、Ca-1、Li-3 的 DSC 曲线, 无钼分相的 Na-1 样品仍然存在“双 T_g ”。硼硅固化玻璃成分复杂, 不易避免硼硅分相的出现, 且随 MoO_3 的引入硼硅分相会加剧^[31-32]。

本工作为了不低估钼分相析出对化稳性测试结果的影响, 将大玻璃样品切半(约 300 g), 选取黄白色物质较多的部分进行破碎、过筛、取样, 进行 PCT-7 化稳性测试。表 2 总结了 OCAT 系列 15 个大玻璃样品的元素浸出率 r_i 、 T_g 和 x_{PS} 。样品的 T_g 范围为 499.4~551.7 °C, 其中 Li-3 的 B 浸出率(r_B)、Na 浸出率(r_{Na})、Li 浸出率(r_{Li})、Mo 浸出率(r_{Mo})皆远高于其他玻璃样品。由于玻璃成分复杂, 通过对表 1 的成分分析无法确定 Li-3 样品较高浸出率的原因, 期望利用模拟结果判断其高浸出率是否由测试误差导致。

2.2 红外光谱分峰拟合

相比于拉曼光谱, 红外光谱更为量化, 因此, 红外光谱分峰拟合的积分面积是玻璃结构基因模拟法常用的结构数据^[16-17]。对大玻璃样品进行红外测试, 采用 Mysen 提出的光谱拟合方法^[33], 基于硼硅玻璃结构振动峰位置, 利用 GRAMS AI 32 软件进行红外光谱曲线的分峰拟合, 逐步添加各独立波段分峰, 同时监测拟合残差, 达到对测试光谱的精确拟合。所有样品皆遵循相同的分峰模板以确保分峰的统一性及统计合理性。



Note: T_g is glass transition temperature; Exo is exothermic.

图3 Na-1、B-1、Ca-1 和 Li-3 的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of Na-1, B-1, Ca-1, and Li-3

表 2 玻璃性质
Table 2 Properties of glass

Samples	$r_B/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$r_{Na}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$r_{Li}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$r_{Mo}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$x_{PS}/\%$
Si-1	0.02	0.01	0.03	0.02	512.9	90
Si-2	0.04	0.04	0.04	0.02	530.0	30
B-1	0.02	0.01	0.03	0.01	526.4	30
B-2	0.04	0.02	0.05	0.02	526.3	20
Al-1	0.06	0.04	0.07	0.05	527.0	0
Al-2	0.02	0.00	0.03	0.02	524.2	0
Na-1	0.02	0.02	0.04	0.02	519.5	0
Na-2	0.04	0.03	0.06	0.03	501.9	0
Ca-1	0.04	0.08	0.07	0.31	526.9	50
Ca-2	0.02	0.06	0.03	0.07	527.6	80
Li-1	0.02	0.05	0.04	0.02	551.7	20
Li-2	0.02	0.04	0.05	0.28	499.4	100
Li-3	0.09	0.32	0.24	2.76	503.4	100
Cs-1	0.02	0.03	0.03	0.06	529.4	35
Cs-2	0.02	0.03	0.03	0.11	526.9	85

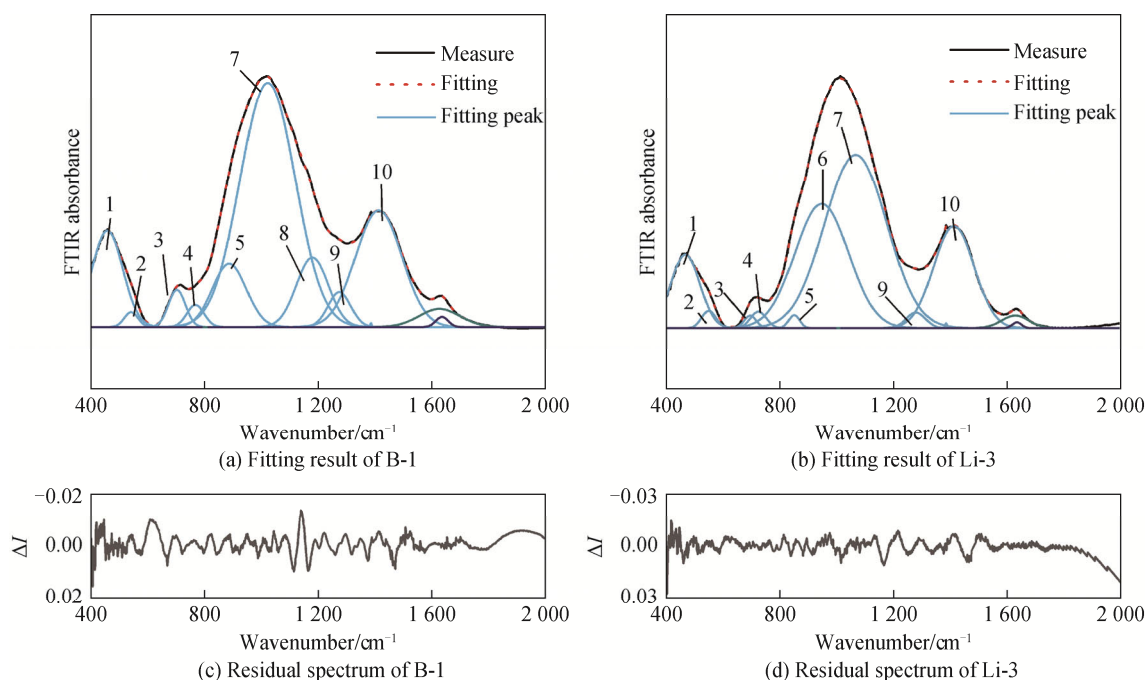
Note: r_B is normalized leaching rate of Na; r_{Na} is normalized leaching rate of Na; r_{Li} is normalized leaching rate of Li; r_{Mo} is normalized leaching rate of Mo; x_{PS} is the degree of glass Mo-phase.

图 4 以 B-1 和 Li-3 样品为例展示了在 $400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内红外分峰拟合情况, 高于 1500 cm^{-1} 的水峰不计入统计数据。由表 4 可知, B-1 的第 6 个拟合峰积分面积为 0, 因此, 图 4a 中不存在第 6 个拟合峰; Li-3 样品的第 8 个拟合峰积分面积为 0, 因此图 4b 中不存在第 8 个拟合峰。 ΔI 为实测光谱与拟合光谱的残差, 低 ΔI 值代表高拟合精度。依据文献[17]中硼硅玻璃体系的 FTIR 特征结构振动峰, 表 3 总结了各拟合峰对应的结构单元。表 4 列出了 OCAT 系列样品计入模拟数据的 10 个分峰面积, 其

中拟合光谱第 i 个波段的积分面积为 A_i 。对于交叠较大的 A_6 和 A_7 基团, 将 A_6+A_7 ($[\text{SiO}_4]$ 的 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 基团)作为统计数据计入模拟系统。

2.3 S-P 模型

结合表 2 及表 4 数据, 使用 JMP 商业统计软件进行数理统计模拟。首先通过逐步统计分析, 根据 F-检验(独立性检验, F -ratio)筛选出对目标性质有显著统计学意义的结构单元 A_i , 筛选条件为 F -ratio >1 。随后选取具有显著统计意义的结构单元, 通过标准线性最小二乘法建立最终的 S-P 模型。



Note: ΔI is the residual between the measured and simulated spectrum.

图 4 B-1 和 Li-3 玻璃的 FTIR 光谱以及分峰拟合

Fig. 4 Measured and curve-fitting derived FTIR spectrum of B-1 and Li-3 glass

表 3 红外光谱的振动峰位置 and 对应结构单元^[17]

Table 3 FTIR peak positions and band assignments^[17]

Literature assignments	Structure group	Wavenumber/ cm^{-1}
δ (O—B—O) and (Si—O—Si) bending vibrations	A_1	458–462
Si—O—Si rocking vibrations	A_2	518–528
Bending vibration of B—O—B linkage in $[\text{BO}_3]$	A_3	696–707
Si—O—Si and B—O asymmetric vibrations in $[\text{BO}_4]$	A_4	747–780
Si—O—Si symmetric stretching vibrations	A_5	836–883
Si—O—Si asymmetric vibrations in $[\text{SiO}_4]$ (Q^2 and Q^3)	A_6	995–1 040
Si—O—Si stretching vibrations in $[\text{SiO}_4]$ (Q^4)	A_7	1 120–1 209
$[\text{BO}_3]$ and BO_2O^- asymmetric stretching vibrations	A_8	1 276–1 398
Vibration of metaborate triangle	A_9	1 400–1 440
Asymmetric stretching modes in $[\text{BO}_3]$	A_{10}	1 432–1 478

表 4 样品的红外分峰积分面积

Table 4 Integrated area A_i of FTIR bands derived from FTIR curve fitting $A_i/\%$

Samples	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_6+A_7
Si-1	4.6	2.4	3.1	0.4	16.3	0.0	32.5	13.8	5.8	21.2	32.5
Si-2	7.7	0.9	2.2	0.9	4.9	0.0	52.6	9.6	3.9	17.3	52.6
B-1	9.4	0.7	2.3	1.4	7.7	0.0	48.4	8.0	2.8	19.3	48.4
B-2	6.2	0.8	2.4	0.8	8.7	0.0	48.0	5.2	1.4	26.6	48.0
Al-1	8.5	0.8	2.1	1.2	10.3	0.0	41.7	14.1	0.3	21.1	41.7
Al-2	6.8	0.7	2.7	0.9	7.8	0.0	49.3	4.4	2.0	25.3	49.3
Na-1	7.8	0.7	2.7	0.5	11.1	0.0	43.7	8.7	1.5	23.3	43.7
Na-2	8.8	1.0	2.5	0.4	0.0	16.9	51.1	0.1	3.6	15.4	68.0
Ca-1	7.6	1.0	1.9	0.6	6.6	0.0	53.4	7.2	1.2	20.5	53.4
Ca-2	6.6	1.4	1.9	0.7	0.0	10.5	49.4	9.2	1.4	19.0	59.9
Li-1	7.7	1.2	2.6	0.5	3.8	0.0	29.2	36.7	0.7	17.7	29.2
Li-2	7.4	1.6	1.6	0	0.3	36.6	29.8	0.3	3.2	19.1	66.5
Li-3	7.9	1.0	0.6	1.1	0.6	27.0	43.8	0.0	1.2	16.7	70.8
Cs-1	6.8	1.2	1.4	0.4	0.0	0.0	59.2	13.7	1.2	16.0	59.2
Cs-2	8.0	0.9	2.5	0.7	4.7	0.0	33.6	30.4	0.9	18.3	33.6

Note: A_i is integrated area; i is the i th peak($i=1-10$).

图 5 给出了本研究设计成分范围内, 硼硅酸盐固化体 r_B 、 r_{Na} 、 r_{Li} 、 r_{Mo} 、 T_g 及 x_{PS} 的 S-P 模型。横坐标表示性质预测值, 纵坐标代表性质实测值, 由图 5 可直接对比两者差距。除了 Mo 浸出率 r_{Mo} 的模型外, 其余性质模型的 R_{sq} 值皆不低于 0.93, 表明模型具有较高的模拟精度。 P -value 值均小于 0.000 1, 说明模型统计正确率高于 99.99%。2 条红色虚线之间的区域为模型置信区间, 位于该区间内的数据点越多代表模拟效果越好, 若数据点全部落在实线上, 则说明模拟精度为 1, 拟合程度达 100%。蓝色横虚线代表实测数据的均值, 由于数据点多集中于均值附近, 模型在该区域相对收敛, 而在数据点较少的区域相对发散。 r_{Mo} 的模型精度为 0.87, 且 P -value<0.000 1, 表明模型具有很高的统计正确性。分析认为, 黄白物质的析出对玻璃破碎、过筛及取样造成较大影响, 从而影响了 r_{Mo} 测试结果, 因此其模型精度略低于其他性质模型, 但在有限数据的情况下, 此精度仍十分理想。另外, Li-3 样品的数据点在模型中位于置信区间内, 可判定其高浸出率为真实结果, 而非测试误差引起。鉴于 x_{PS} 模型的均方根误差约为 12, 在模型实际应用中以 20 作为 x_{PS} 预测阈值(x_{PS} 介于 8~32 之间), 低于该值则玻璃可能无钼分相(主要关注碱金属钼黄相), 配方具备进一步研究的价值。若 x_{PS} 预测值过高, 则判定玻璃抗钼分相能力不合格, 无需继续进行研究,

从而有效地节约实验及测试时间。

表 5 列出了 S-P 模型中各性质的拟合参数, 可直观地了解影响目标性质的关键结构单元。对于结构单元, 其 t -ratio 的绝对值越大, 则该项在模型中的决定意义越大。各项性质均可被描述为以拟合参数为系数的关键结构单元的线性函数, 相应的预测公式总结如下:

1) r_B :

$$r_B = 0.085 - 0.036A_3 + 0.024A_4 + 0.002A_5 \quad (5)$$

主要与 A_3 ([BO_3]) 的 B—O—B 弯曲振动)、 A_4 (Si—O—Si 与 [BO_4]) 的 B—O 不对称振动)、 A_5 (Si—O—Si 的对称伸缩振动) 显著相关; A_3 增加, r_B 降低; A_4 和 A_5 增加, r_B 升高。

2) r_{Li} :

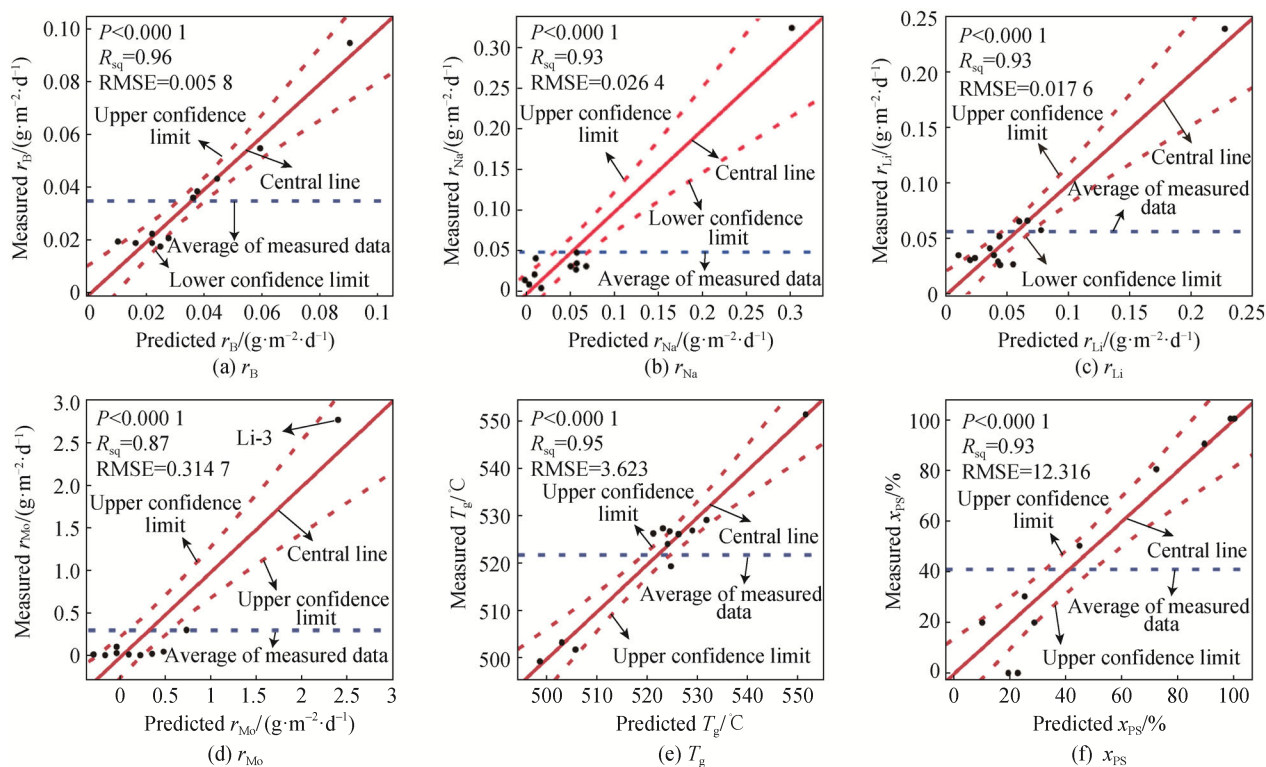
$$r_{Li} = 0.13 - 0.052A_3 + 0.005A_5 + 0.005A_6 \quad (6)$$

主要与 A_3 ([BO_3]) 的 B—O—B 弯曲振动)、 A_5 (Si—O—Si 的对称伸缩振动) 和 A_6 ([SiO_4]) 的 Q^2 和 Q^3 基团) 有关; 提高 A_3 , 减少 A_5 和 A_6 , r_{Li} 下降。

3) r_{Na} :

$$r_{Na} = 0.38 - 0.086A_3 + 0.008A_6 - 0.003(A_6 + A_7) \quad (7)$$

主要与 A_3 ([BO_3]) 的 B—O—B 弯曲振动)、 A_6 ([SiO_4]) 的 Q^2 和 Q^3 基团)、 A_6+A_7 ([SiO_4]) 的 Q^2 、 Q^3 和 Q^4) 结构单元有关; 减少 A_6 , 增加 A_3 和 (A_6+A_7) , r_{Na} 下降。



P : P -value; R_{sq} : R -square; $RMSE$: Root mean square error

图 5 玻璃目标性质的 S-P 模型
Fig. 5 S-P models of the glass target properties

表 5 S-P 模型的拟合参数
Table 5 Modeling parameters for S-P models

Property	$r_B/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$r_{Li}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$r_{Na}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$r_{Mo}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$x_{PS}/\%$
F-ratio	50.607	38.262	37.449	58.527	56.357	57.117
Intercept	0.085 (9.250)	0.130 (5.270)	0.380 (5.320)	3.160 (8.210)	456.100(48.960)	57.100 (3.920)
A_2						68.070 (8.810)
A_3	-0.036 (-8.550)	-0.052 (-4.710)	-0.086 (-5.060)	-1.280 (-7.650)		-42.370 (-7.370)
A_4	0.024 (4.080)					
A_5	0.002 (3.540)	0.005(3.290)				
A_6		0.005 (6.130)	0.008 (5.790)			
A_7					0.570 (4.340)	
A_8					1.510 (12.750)	
A_{10}					1.310 (4.230)	
A_6+A_7			-0.003 (-3.500)			

t -ratio shown in bracket.

4) r_{Mo} :

$$r_{Mo} = 3.16 - 1.28A_3 \quad (8)$$

主要与 A_3 ($[\text{BO}_3]$ 的 B—O—B 弯曲振动) 密切相关; 增加 A_3 , r_{Mo} 下降。

5) T_g :

$$T_g = 456.1 + 0.57A_7 + 1.51A_8 + 1.31A_{10} \quad (9)$$

主要与 A_7 ($[\text{SiO}_4]$ 的 Q^4 基团)、 A_8 ($[\text{BO}_3]$ 与 BO_2O^- 的不对称拉伸振动)、 A_{10} ($[\text{BO}_3]$ 的不对称拉伸振动模

式) 有关; A_7 、 A_8 和 A_{10} 增加, T_g 升高。

6) x_{PS} :

$$x_{PS} = 57.1 + 68.07A_2 - 42.37A_3 \quad (10)$$

主要与 A_2 (Si—O—Si 摇摆振动)、 A_3 ($[\text{BO}_3]$ 的 B—O—B 弯曲振动) 有关; 减少 A_2 或增加 A_3 能够降低钼分相物质的析出程度。

由表 5 可知, r_{Na} 及 r_{Li} 皆与 A_3 和 A_6 有密切关系, 但二者亦存在差别。 r_{Na} 与 A_7 有一定关联 (A_6+A_7 被

选中), 而 r_{Li} 与 A_5 相关。分析认为, 这可能与 Li^+ 离子的高场强特征有关, Li^+ 离子容易造成离子积聚从而影响玻璃的结构与性质。

2.4 x_{PS} 及 r_{Mo} 的结构-成分模拟及其成分-结构-性质(C-S-P)关系分析

2.4.1 x_{PS} 及 r_{Mo} 的结构-成分模拟分析 为了探索 x_{PS} 和 r_{Mo} 的 C-S-P 关系, 了解所设计玻璃成分范围内, 哪些组分对 x_{PS} 和 r_{Mo} 的关键结构单元 (A_2 和 A_3) 有显著影响, 利用表 1 及表 4 数据进行 S-C 模拟, 筛选出与 A_2 和 A_3 显著相关的玻璃成

分。图 6 为 A_2 和 A_3 的 S-C 模型及相应的杠杆图, 杠杆图可直观反映筛选成分与结构的关系, 帮助理解不同玻璃成分在统计学上对特定结构单元的影响。模型较低的 P -value 值显示, 模拟结果可用于进行基本的成分-结构影响关系判断。由图 6 可见, A_2 (Si—O—Si 摇摆振动) 主要受 SiO_2 和 CaO 影响, 增加 SiO_2 会使 A_2 降低, 而增加 CaO 会使 A_2 提高。 A_3 ($[BO_3]$ 的 B—O—B 弯曲振动) 主要与 SiO_2 和 Li_2O 有关, 增加 SiO_2 和 Li_2O 皆造成 A_3 降低。

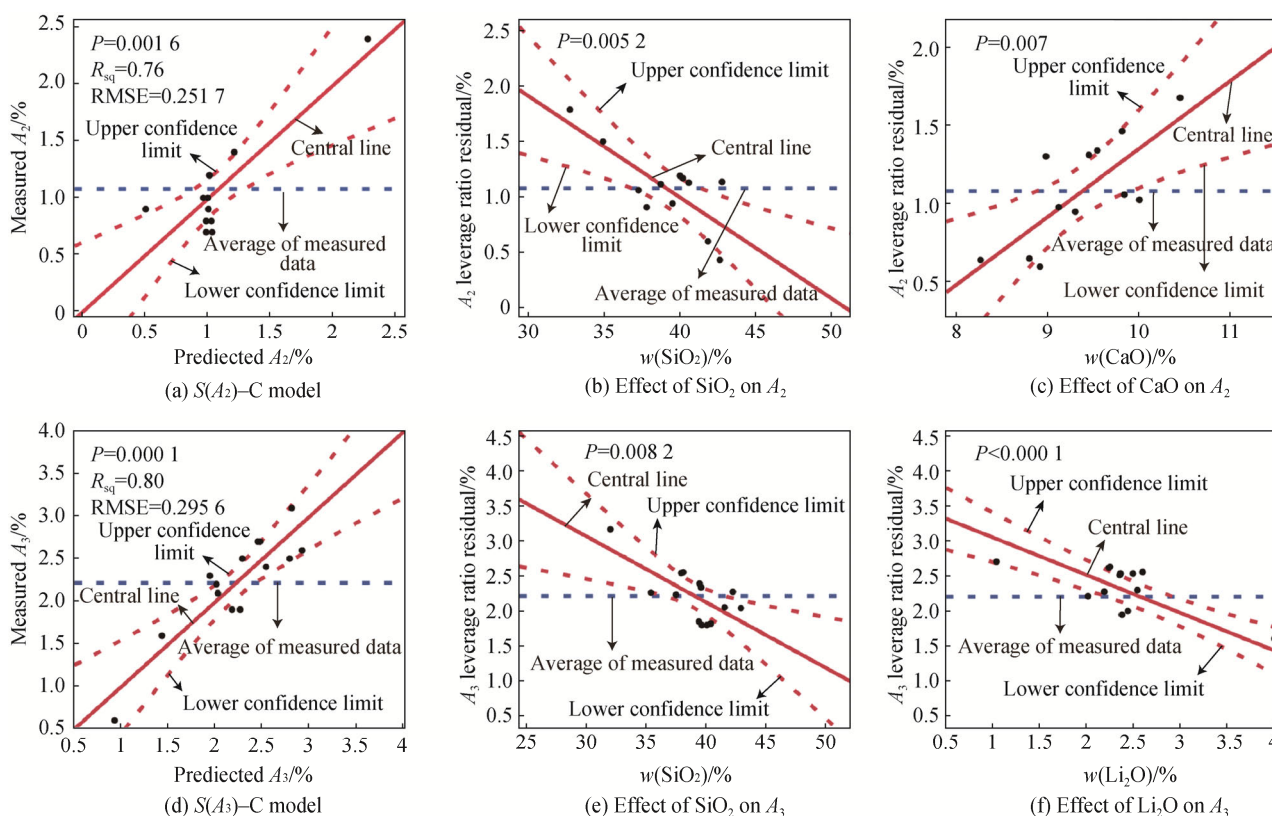


图 6 S-C 模型及杠杆图
Fig. 6 S-C model and profile screening

2.4.2 x_{PS} 及 r_{Mo} 的成分-结构-性质关系分析 1) x_{PS} : 根据 S-C 和 S-P 模型结果总结了 x_{PS} 的 C-S-P 关系。减少钼相析出程度需降低 A_2 , 提高 A_3 。 SiO_2 在玻璃中会同时对 A_2 和 A_3 产生影响, 增加 SiO_2 使 A_2 降低从而导致 x_{PS} 下降, 但同时又会造成 A_3 降低而使 x_{PS} 增加, 其对 x_{PS} 的最终影响由 A_2 和 A_3 的积分面积及拟合系数的大小决定。

Li_2O 和 CaO 对 x_{PS} 的影响较为明确。减少 Li_2O 可以提高 A_3 , 从而降低钼相析出程度。 Li^+ 具有离子尺寸小和高场强特点, 更容易在玻璃解聚区与 $[MoO_4]^{2-}$ 结合, 故减少 Li_2O 能够有效降低水溶

性钼黄相析出。增加 CaO 会提高 A_2 , 从而使 x_{PS} 增加, 但 CaO 会促进 Mo 以耐水性 $CaMoO_4$ 的形式析出, 极大地降低 Mo 浸出风险。因此, 在实际配方设计时应注意协调碱金属与碱土金属相对含量, 在兼顾其它性质的前提下, 尽量提高碱土金属含量, 降低碱金属含量。

2) r_{Mo} :

r_{Mo} 与玻璃的 x_{PS} 存在密不可分的关系, 水溶性碱金属钼酸盐的析出会提高 r_{Mo} 。根据 S-P 模型结果, A_3 对 r_{Mo} 和 x_{PS} 皆有较为显著的影响, 增加 A_3 可以使 r_{Mo} 降低。结合 S-C 模型结果, 减少 SiO_2 和 Li_2O 可

增加 A_3 , 从而降低 r_{Mo} 。另外, 降低 Li_2O 含量还可以减少 $CsLiMoO_4$ 的析出, 从而降低 Mo 浸出风险。

3) S-P 模型验证:

为了验证 S-P 模型是否可用于对设计玻璃成分化稳性和钼分相程度的预评估, 通过 OCAT 法设计了玻璃样品 MV(Model Validation), 其组成为 $39.33SiO_2-14.79B_2O_3-5.92Al_2O_3-5.47Na_2O-2.96ZnO-9.25CaO-2.34Li_2O-3BaO-1.56Cs_2O-7.51RE_2O_3-4.93ZrO_2-2.96MoO_3$ (质量分数, w%)。该样品针对改变 BaO 含量, 其余玻璃组分与基础玻璃保持同比例变化。首先制备 130 g 样品, 制备方法与前述一致, 图 7a 为 130g MV 玻璃照片。对 130g MV 玻璃进行 FTIR 测试, 并使用相同的红外分峰模板获得结构数据 A_i , 其值如下: $A_1=7.1\%$, $A_2=1.2\%$, $A_3=1.3\%$, $A_4=0.6\%$, $A_5=0.3\%$, $A_6=0\%$, $A_7=65.4\%$, $A_8=4.6\%$, $A_9=1.5\%$, $A_{10}=18\%$, $(A_6+A_7)=65.4\%$ 。将相应的 A_i 数值代入式(5)、式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)

分别计算 MV 样品的 r_B 、 r_{Li} 、 r_{Na} 、 r_{Mo} 、 T_g 和 x_{PS} 模拟值。表 6 列出了 MV 玻璃的性质预测值, 模拟结果表明 MV 样品的 r_B 、 r_{Li} 、 r_{Na} 预测值皆远低于核行业标准规定要求($1\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), 而 r_{Mo} 预测值为 $1.49\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 不符合标准要求。并且 x_{PS} 的预测值达 83%, 表明将有大面积钼分相出现。综合模拟结果判定 MV 玻璃配方没有进一步研究的价值。

随后制备 800 g MV 样品, 由图 7b 可见, 样品表面出现大范围钼分相覆盖区, x_{PS} 评定为 70%。进行 MV 样品的 PCT-7 测试, 结果列于表 6。 r_B 、 r_{Li} 、 r_{Na} 的实测值与预测值吻合较好, 而 r_{Mo} 实测值为 $0.91\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 十分接近标准规定阈值。考虑到化稳性测试结果的波动性, MV 玻璃存在超出化稳性标准要求的风险, 故该配方不宜继续深入研究。鉴于 MV 配方的整体预测结果与实测情况相符, S-P 模型能够对钼分相程度及化稳性进行初步预判, 可利用其进行配方筛选以节约研发时间。



(a) 130 g MV



(b) 800 g MV

图 7 MV 样品照片

Fig. 7 Photograph of MV sample

表 6 MV 样品性质的模拟值与实测值

Table 6 Predicted and measured properties of MV sample

Property	$r_B/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$r_{Na}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$r_{Li}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$r_{Mo}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$x_{PS}/\%$
Predicted	0.05	0.04	0.06	1.49	524.1	83
Measured	0.06	0.15	0.14	0.91	524.4	70

3 结论

本工作研究了 1 组高钼高锆高稀土特征的模拟 HLW 硼硅酸盐固化玻璃, 利用 GSgM 法对固化体的化稳性、玻璃转变温度和钼分相积累等性质进行了 S-P 模拟。重点关注了 Mo 浸出率 r_{Mo} 及钼分相积累 x_{PS} , 建立了相关的 S-C 模型, 以了解 r_{Mo} 、 x_{PS} 与玻璃结构及成分之间的关系, 得出如下结论:

在所研究的高 MoO_3 (2.6%~3.3%, 质量分数) 玻璃组成范围内, XRD 分析表明钼分相形成的钼酸盐主要为 $CsLiMoO_4$ 和 $CaMoO_4$ 。

各结构-性质模型具有较高精度及统计可靠性。验证结果显示该系列模型已可用于新配方设计时关键元素浸出率及钼分相程度的初步预测, 从而节约实验和测试所需的时间及成本。

模型的成分-结构-性质分析显示, 改变 SiO_2

会同时影响 Si—O—Si 摇摆振动和 $[\text{BO}_3]$ 的 B—O—B 弯曲振动, 对钼分相程度产生 2 种相反的效果, 其具体影响可通过模拟参数计算评估。减少 Li_2O 可增强 $[\text{BO}_3]$ 的 B—O—B 弯曲振动, 从而降低钼分相的析出及 Mo 浸出率; 增加 CaO 会增强 Si—O—Si 摇摆振动使钼分相程度增加, 但可促进 Mo 以耐水性 CaMoO_4 的形式析出, 降低 Mo 浸出风险。未来还将继续完成 OCAT 实验, 对模型进行不断地补充。

参考文献:

- [1] 徐卫东. 浅析高放废液玻璃固化技术[J]. 中国建材科技, 2022, 31(3): 65–69.
XU Weidong. China Build Mater Sci Technol, 2022, 31(3): 65–69.
- [2] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(7): 481–488.
XU Kai. Mater China, 2016, 35(7): 481–488.
- [3] 钱敏, 凡思军, 薛天锋, 等. 高放废液硼硅酸盐玻璃固化配方研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2251–2265.
QIAN Min, FAN Sijun, XUE Tianfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2251–2265.
- [4] TAN S H. Glass-based stabilization/solidification of radioactive waste[M]. Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes. Amsterdam: Elsevier, 2022: 433–447.
- [5] THORPE C L, NEEWAY J J, PEARCE C I, et al. Forty years of durability assessment of nuclear waste glass by standard methods[J]. NPJ Mater Degrad, 2021, 5: 61.
- [6] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 高放废液的玻璃固化及固化体的浸出行为与发展情况[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(1): 83–88.
SHENG Jiawei, LUO Shangeng, TANG Baolong. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(1): 83–88.
- [7] Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT): ASTM C1285-14[S]. ASTM International, 2014.
- [8] 孙东辉, 汤宝龙, 唐培家, 等. EJ 1186-2005 放射性废物体和废物包的特性鉴定[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2005.
- [9] VIENNA J D, KIM D S, HRMA P R. Database and interim glass property models for hanford HLW and LAW glasses [R]. PNNL-14060, Richland, WA: Pacific Northwest National Lab, 2002: 1.1–8.4.
- [10] RUSSELL R L, VIENNA J D, BAIRD S M, et al. Hanford low-activity waste glass minor component concentration boundary expansion [R]. PNNL-32826, Richland, WA: Pacific Northwest National Lab, 2022: 1.1–4.9.
- [11] SCHWEIGER M J, RILEY B J, CRUM J V, et al. Expanded high-level waste glass property data development: Phase I [R]. PNNL-17950, Richland, WA: Pacific Northwest National Lab, 2011: 1.1–3.24.
- [12] GERVASIO V, LONERGAN C, VIENNA J, et al. Enhanced hanford low- activity waste glass property data development: phase 5 and phase 6 [R]. PNNL-34331, Richland, WA: Pacific Northwest National Lab, 2023: 1.1–3.15.
- [13] VIENNA J D, FLUEGEL A, KIM D S, et al. Glass property data and models for estimating high-level waste glass volume [R]. PNNL-18501, Richland, WA: Pacific Northwest National Lab, 2009: 38–54.
- [14] ZHANG L Y, XU Y C, LI H. “Gene” modeling approach to new glass design[J]. Int J Appl Glass Sci, 2020, 11(2): 294–306.
- [15] LIU W X, YAN S S, WANG Y J, et al. Composition-structure-property modeling for Nd^{3+} doped alkali-phosphate laser glass[J]. Opt Mater, 2020, 102: 109778.
- [16] HOU Y C, LI H, ZHANG L Y. Genome-based approach to new Nd: Phosphate glass: Composition-structure-property statistical modeling and validation[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 600: 121988.
- [17] 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.
- [18] 王长福, 刘丽君, 张生栋. 玻璃固化过程中 Mo 的化学行为研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(6): 509–515.
WANG Changfu, LIU Lijun, ZHANG Shengdong. J Nucl Radiochem, 2019, 41(6): 509–515.
- [19] 谭盛恒, Russell J HAND. 钼酸盐在硼硅酸盐玻璃体系中的溶解[J]. 中国材料进展, 2016, 35(7): 496–503.
TAN Shengheng, HAND R J. Mater China, 2016, 35(7): 496–503.
- [20] MAGNIN M, SCHULLER S, CAURANT D, et al. Phase separation and crystallization in soda-lime borosilicate glass enriched in MoO_3 studied by in situ Raman spectroscopy at high temperature[C]//Nuclear fuel cycle for a sustainable future, Montpellier, France, 2008: 1–7.
- [21] CAURANT D, MAJÉRUS O, FADEL E, et al. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--B}_2\text{O}_3$ glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(3): 774–783.
- [22] CAURANT D, LOISEAU P, MAJÉRUS O, et al. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highy Radioactive Nuclear Wastes[M]. New York: Nova Science, 2009: 317–321.
- [23] PINET O, HOLLEBECQUE J F, HUGON I, et al. Glass ceramic for the vitrification of high level waste with a high molybdenum content[J]. J Nucl Mater, 2019, 519: 121–127.
- [24] KISSINGER R M, CRUM J V, RILEY B J. Single-component-at-a-time variation study for glass-ceramic waste forms[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(7): 3738–3749.
- [25] KROLL J O, VIENNA J D, SCHWEIGER M J, et al. Results from Phase 1, 2, and 3 studies on nepheline formation in high-level waste glasses containing high concentrations of alumina [R]. PNNL-26057, Richland, WA: Pacific Northwest National Lab, 2016: 3.1.
- [26] CORNELL J A. Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 2002.
- [27] 张丽艳, 李洪, 胡丽丽, 等. 玻璃成分–结构–性质的“基因结构”模拟法[J]. 无机材料学报, 2019, 34(8): 885–892.
ZHANG Liyan, LI Hong, HU Lili, et al. J Inorg Mater, 2019, 34(8): 885–892.
- [28] ACHIGAR S, CAURANT D, RÉGNIER E, et al. Dismantling nuclear waste rich in P_2O_5 , MoO_3 and ZrO_2 : How do these oxides incorporate in aluminoborosilicate glasses?[J]. J Nucl Mater, 2021, 544: 152731.
- [29] STOLYAR S V, ANFIMOVA I N. A dilatometric study of phase separation in sodium borosilicate glass with phosphorus and fluorine additions[J]. Glass Phys Chem, 2011, 37(3): 290–292.

- [30] HÄBLER J, RÜSSEL C. Self-organized growth of sodium borate-rich droplets in a phase-separated sodium borosilicate glass[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2017, 8(1): 124–131.
- [31] MARTINEAU C, MICHAELIS V K, SCHULLER S, et al. Liquid–liquid phase separation in model nuclear waste glasses: A solid-state double-resonance NMR study[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(17): 4896–4903.
- [32] KAWAMOTO Y, CLEMENS K, TOMOZAWA M. Effects of MoO₃ on phase separation of Na₂O–B₂O₃–SiO₂ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(5): 292–296.
- [33] MYSEN B, FINGER L, VIRGO D, et al. Curve-fitting of raman spectra of silicate glasses[J]. *Am Mineral*, 1982, 67(7): 686–695.

Structural Gene Modeling for Mo-Phase and Chemical Stability of Simulated High Level Waste Borosilicate Glass

DAI Chen^{1,2}, LI Hong³, ZHANG Liyan², HU Lili², ZHU Xiaoli¹, PAN Anlian¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

3. Nippon Electric Glass, North Carolina 28150, The United States)

Extended Abstract

Introduction The solubility of Mo in borosilicate glasses is relatively low. Therefore, molybdate is easy to separate from glass, forming Mo-yellow phase (alkali molybdates, such as Na₂MoO₄, CsLiMoO₄, and Li₂MoO₄) or CaMoO₄ crystals. The crystal CaMoO₄ performs a superior water resistance ability, which can effectively reduce the Mo leaching rate of a high Mo content and high level waste (HLW) solidification glass. On the contrary, alkali-Mo-yellow phase is highly water-soluble, leading to a serious Mo-leaching, and thus decreases the chemical durability of the products. The duration of the chemical durability test of solidification glass is 7 or 28 days, thus retarding the whole cycle for the investigation of HLW solidification glass. Effective predicting Mo-yellow phase and the Mo leaching rate can accelerate the research *via* saving time on glass preparation and chemical durability test. Based on the glass structural gene modeling (GSgM), this paper proposed the Structure-Property (S–P) prediction models of chemical durability and the possibility of Mo-phase separation (PS, its value is x_{PS}) for a simulated high Mo content (MoO₃ 2.6–3.3%) HLW borosilicate solidification glass. The key elements (*i.e.*, Na, Li, B, and Mo) leaching rate r_{Na} , r_{Li} , r_B , r_{Mo} as well as the Mo-phase separation x_{PS} were predicted by the models. The reliability and practicability of the models were proved. In addition, combined with the Structure-Composition (S–C) modeling, the C–S–P analysis was also carried out for x_{PS} and r_{Mo} .

Methods Fifteen borosilicate glasses were designed by an one-component-at-a-time (OCAT) method. Glasses with different weights (130 g and 800 g) were prepared for each composition. Small samples with the mass of 130 g were melted and quenched. Large glass samples with the mass of 800 g were melted, and annealed. The properties of the samples were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with KBr, differential scanning calorimetry (DSC) and PCT-7 day chemical durability test, respectively. Mo-phase (x_{PS}) was evaluated and scored for each sample by naked eyes (from 0–100%, high score means high probability of Mo-phase separation). The structural data used for modeling were derived from FTIR peak fitting area A_i . Each FTIR spectrum was decomposed into 10 Gaussian bands by a software named GRAMS AI 32 according to the same fitting rules. The S–P and S–C models were constructed by a software named JMP based on the Cornell first-order linear mixture formula. The sample (glass MV) for model validation was also prepared and measured by the same procedure.

Results and discussion No Mo-phase appears in the small samples (130 g), while a serious Mo-phase separation (*i.e.*, yellow phase and white phase) occurs in some large samples (800 g), which can be attributed to the Mo-phase accumulation and the slow cooling rate of large size glasses. The XRD patterns indicate that the main components of Mo-phase are CsLiMoO₄ (*i.e.*, water-soluble yellow phase, yellow) and CaMoO₄ (*i.e.*, water-resistant crystal, white). The S–P models with satisfied statistical significance (*i.e.*, $P < 0.0001$) and model accuracy (*i.e.*, $R_{sq} \geq 0.87$) are proposed based on the A_i and glass properties. The corresponding prediction formula of the target properties (*i.e.*, Na, Li, B, Mo leaching rate r_i , T_g , x_{PS}) are

$$r_B = 0.085 - 0.036A_3 + 0.024A_4 + 0.002A_5 \quad (1)$$

$$r_{Li} = 0.13 - 0.052A_3 + 0.005A_5 + 0.005A_6 \quad (2)$$

$$r_{Na} = 0.38 - 0.086A_3 + 0.008A_6 - 0.003(A_6 + A_7) \quad (3)$$

$$r_{Mo} = 3.16 - 1.28A_3 \quad (4)$$

$$T_g = 456.1 + 0.57A_7 + 1.51A_8 + 1.31A_{10} \quad (5)$$

$$x_{PS} = 57.1 + 68.07A_2 - 42.37A_3 \quad (6)$$

In order to test the reliability of the models, a validation glass (*i.e.*, MV) is designed. The A_i values of MV (130 g, without Mo phase separation) are used to calculate the target properties by formulas (1) to (6), and the predicted values of each property are

$$r_B = 0.05 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1},$$

$$r_{Li} = 0.06 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1},$$

$$\begin{aligned} r_{\text{Na}} &= 0.04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \\ r_{\text{Mo}} &= 1.49 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \\ T_{\text{g}} &= 524.1^{\circ}\text{C}, \\ x_{\text{PS}} &= 83\%. \end{aligned}$$

The model prediction results show that MV glass can perform high Mo leaching rate, exceeding the EJ-1186 standard ($r_i < 1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$). The Mo-phase possibility is 83%, indicating that MV glass has heavy Mo-phase separation. The $r_{\text{B}}, r_{\text{Li}}, r_{\text{Na}}$ meets the standard requirement. The large sample MV (800g) is prepared. Large area of MV glass is covered by Mo phase separation, which is scored by 70% by naked eyes, and the $r_{\text{B}}, r_{\text{Li}}, r_{\text{Na}}$ is qualified to EJ-1186. However, the r_{Mo} is as high as $0.91 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, which is close to the standard limit. Considering the test error, MV glass is not valuable for further investigation and measurement (such as viscosity, electrical resistance, liquidus temperature, etc.). The measured properties are

$$\begin{aligned} r_{\text{B}} &= 0.06 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \\ r_{\text{Li}} &= 0.14 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \\ r_{\text{Na}} &= 0.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \\ r_{\text{Mo}} &= 0.91 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \\ T_{\text{g}} &= 524.4^{\circ}\text{C}, \\ x_{\text{PS}} &= 70\%. \end{aligned}$$

The S-P models indicate that within the designed glass composition, the Mo phase separation can prevent effectively with the decrease of Si—O—Si vibrations at $518\text{--}528 \text{ cm}^{-1}$, and the increase of B—O—B bending vibrations in $[\text{BO}_3]$ units. In order to figure out the components that affect the target structure as well as x_{PS} and r_{Mo} , a detailed exploration of the components associated with the structure units that screen for PS and r_{Mo} from S-P models is simulated via S-C modeling. The results indicate that Li_2O and CaO enhancement can increase the formation of Mo-phase, in which CaO can lead to the formation of the water resistance white crystal CaMoO_4 , while Li_2O intensifies the precipitation of water-soluble Mo-yellow phase CsLiMoO_4 . SiO_2 can affect the formation of CaMoO_4 and CsLiMoO_4 . Certainly, Li_2O can promote the Mo leaching rate.

Conclusions A series of high Mo (MoO_3 2.6%–3.3%), HLW borosilicate solidification glass was investigated by Glass Structural gene Modeling (GSgM) to establish the prediction models for the key elements (*i.e.*, Na, Li, B, Mo) leaching rate $r_{\text{Na}}, r_{\text{Li}}, r_{\text{B}}, r_{\text{Mo}}$ and the Mo-phase separation. The $r_{\text{Na}}, r_{\text{Li}}, r_{\text{B}}, r_{\text{Mo}}$ and x_{PS} with a satisfied accuracy were predicted. The results were summarized as bellow:

- 1) The main components of Mo-phase were water-soluble yellow phase CsLiMoO_4 (yellow) and water-resistant white crystal CaMoO_4 .
- 2) The S-P models for all the target properties exhibited high accuracy ($R_{\text{sq}} \geq 0.87$) and satisfied statistical significance ($P < 0.0001$). The model validation proved the reliability of the models.
- 3) Composition-structure-property analysis showed that SiO_2 variation could affect the concentration of Si—O—Si (at $518\text{--}528 \text{ cm}^{-1}$) and B—O—B bending vibrations in $[\text{BO}_3]$ units, inducing two opposite effects on the Mo-phase separation, which could be evaluated via the simulated parameter calculation. Li_2O enhancement increased the formation of water-soluble Mo yellow phase CsLiMoO_4 , and promoted the Mo leaching rate consequently. CaO could lead to the formation of the water resistance white crystal CaMoO_4 .

Keywords high-level liquid waste; borosilicate solidification; Mo phase separation; leaching rate; glass structural gene modeling