

类核灰激光玻璃固化研究*

王忠柯 叶和清 程祖海 曾晓雁 许德胜

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 模拟试验研究了激光玻璃化固化类核灰材料硼硅酸盐粉末。结果表明,激光玻璃化与激光功率、扫描速度及光斑直径密切相关,玻璃化的量的变化可用激光功率密度和扫描速度两个参数定量描述。如激光功率密度 F 为 25.48 W/mm^2 , 扫描速度 V_s 为 8 mm/s 时,单位时间内激光玻璃体的体积达 $532.0 \text{ mm}^3/\text{s}$ 。采用预置粉方式激光玻璃化,激光辐照区有玻璃体、过渡区、烧结体、原始粉末区四部分组成,其中玻璃体中的元素 Na、B、Si、O 均匀分布,不存在结晶晶体相。

关键词 类核灰, 激光烧结, 玻璃化, 玻璃固化

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

Investigation on the Laser Glassing Like-Waste Nuclear Materials

WANG Zhong-ke YE He-qing CHENG Zu-hai ZENG Xiao-yan XU De-sheng

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074)

Abstract Investigation has been carried out into the solidifying like-waste nuclear materials borosilicate by laser glassing. The results showed that laser glassing related to the laser power, scanning speed and laser beam diameter. The quantity variation of vitrification can be described using two parameters of laser power density and scanning speed. For example, when laser power density is the order of 25.48 W/mm^2 , scanning speed is at 8 mm/s , the volume of laser glassing can be reached the value of $532.0 \text{ mm}^3/\text{s}$. The microscopical analysis indicated that laser irradiating region consisted of vitreous body, transition zone, sinter and original powder region when powders were put in advance during laser glassing process. The elements Na, B, Si, O were homogeneously distributed in vitreous body, and there didn't exist crystal phases.

Key words like-waste nuclear materials, laser sintering, glassing, solidifying by laser glassing

1 引言

核燃料后处理,核高放废液、核灰的安全处置是核能长期开发中的一个关键问题。核能的研究和应用,核废物的处理和处置,一直是世界各国政府和科技工作者非常重视的问题。核废物最终处置的安全考虑就是废物固化,就安全要求的化学、机械、热稳定性和辐照热稳定性,在用于长期贮存的各种核废物固化过程中,固化体有煅烧体、玻璃、陶瓷和复合体,目前首先推荐的是玻璃体,特别是硼硅酸盐玻璃体^[1]。玻璃由于它的化学耐久性和低的浸出率,被认为是固化放射性废物的一种理想形式^[2]。鉴于通常处理工艺过程中的放射、腐蚀、繁琐、周期长等问题,多年来各国学者都在积极寻求短步骤、短周期的

有效处置措施。当今,随着激光技术及其与材料相互作用理论与技术研究的深入,我们结合本课题组多年来在激光烧结合成材料方面的研究成果,拟开展放射性核灰激光玻璃化的探索研究。激光玻璃固化可实现远距离、隔离化、封闭柔性操作。本文着重类核灰激光玻璃化参数,以及相与成分的分析研究。

2 实验方法

2.1 玻璃的配方

玻璃制造是最古老的技术之一,为了使这种技术适用于把高放废液并入玻璃中,在过去近40多年来进行了广泛研究。高放废物的非金属成分为氧化物:裂变产物氧化物和废物氧化物,玻璃的批量熔制是通过人工配制的废物氧化物粉末连同玻璃熟料的化学添加剂一起按一定比例混合来进行的。鉴于放

* 激光技术国家重点实验室基金资助课题。

射性废物氧化物的危险性,本实验中玻璃的配制未加入高放废物氧化物,称之为类核灰。按通常高放废物玻璃固化的配比,试验中选择硼硅酸盐的比例(质量百分比)为: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (含 10 个结晶水) 为 7.0:1.1~1.5,二者均为化学试剂分析纯。混制后的粉末,可以采用预置粉或自动送粉两种方式进行激光玻璃化,本试验采用预置粉方法,以水稀释后的聚乙烯醇为粘结剂,混合好后涂制于钢板基体上,烘干待用。实际中若高放废物非核灰,而是高放废液,可直接涂置后干燥待用。若是固体核灰,可直接利用激光熔覆工艺中的送粉器自动送粉进行激光玻璃化处理。

2.2 激光烧结参数

实验采用澳大利亚进口的 OPL3500 型激光器,在不同的激光功率和扫描速度下,激光束照射烧结硼硅酸盐粉末涂层。实验用激光功率 1000~2000 W,扫描速度 8~12mm/s,光斑直径 10~12mm。激光烧结后的玻璃固化体,用 D/MAX-IIIB 粉晶衍射仪和电子探针(JXA-8800R 型)进行结构、相及成分的微观分析。

3 实验结果及分析

3.1 激光参数的影响

实验表明,在不同激光烧结参数条件下,激光烧结玻璃体的体积不同,即激光烧结合成玻璃体的量

不同,它与激光功率、扫描速度及光斑直径密切相关。随着激光功率的增加,激光玻璃化的厚度加深,宽度增大;激光扫描速度增加,烧结玻璃体的厚度和宽度减小;激光光斑直径增大,烧结玻璃体的宽度增加。

表 1,表 2 给出了部分激光参数的对应结果,可以看出,激光功率、扫描速度和光斑直径的大小对激光烧结合成玻璃体的量影响是制约因素。单位时间内激光烧结合成玻璃体的体积最大程度的受到激光扫描速度的影响,如表 1,扫描速度 V_s 为 8 mm/s 时,单位时间内激光玻璃体的体积达 532.0 mm³/s。当光斑直径增大时,虽然激光玻璃化的宽度增加,但由于玻璃化的厚度相对减小,所以激光玻璃化的体积相对增加并不突出,这主要是因为光斑直径增大时,激光玻璃化注入的能量密度(功率密度)相对降低所致。以理想的圆形光斑计,功率密度 $F = P/\pi r^2$ (W/mm²),线能量密度(速度与功率密度之积)为 $P/\pi r^2 \cdot V_s$ (W/mm·s)。由表 1、表 2 表明,扫描速度加快时,单位时间内的线能量密增加,但其功率密度并不增加,所以激光玻璃化的量不会增加。由此可以得出,激光玻璃化的量的变化可用激光功率密度和扫描速度两个参数来定量描述。根据表 1 和表 2 中的数据,功率密度增加 1 倍时,激光烧结合成玻璃体的厚度至少增加 1 倍以上。

表 1 光斑直径 $\phi 10$ mm 时不同激光烧结参数条件下的实验结果

Table 1 Experimental results under different laser glassing parameters at $\phi 10$ mm of the beam diameter

Scanning velocity/(mm/s)	8			12		
	Laser power/W	1000	1500	2000	1000	1500
Power density/(W/mm ²)	12.74	19.11	25.48	12.74	19.11	25.48
Fluence density/(W/mm·s)	101.92	152.88	203.84	152.88	229.32	305.73
Thickness of vitreous body by laser glassing/mm	1.5	2.5~3	3.5~4	1.0	2.0	2.9
Width of vitreous body by laser glassing/mm	12.0	14	17.5	10.5	12.2	14.8
Volume of vitreous body by laser glassing/(mm ³ /s)	144.0	313.6	532.0	126.0	292.8	515.1

表 2 光斑直径 $\phi 12$ mm 时不同激光烧结参数条件下的实验结果

Table 1 Experimental results under different laser glassing parameters at $\phi 12$ mm of the beam diameter

Scanning velocity/(mm/s)	8			12		
	Laser power/W	1000	1500	2000	1000	1500
Power density/(W/mm ²)	8.85	13.27	17.69	8.85	13.27	17.69
Fluence density/(W/mm·s)	70.8	106.16	141.54	106.2	159.24	212.28
Thickness of vitreous body by laser glassing/mm	1.2	2.5	3.6	0.85	1.7	2.3
Width of vitreous body by laser glassing/mm	13.8	14.8	17.3	13.2	14.2	16.9
Volume of vitreous body by laser glassing/(mm ³ /s)	132.48	296.0	498.24	134.62	289.68	466.44

如果采用激光技术对高放核灰废物进行玻璃固化,根据我国激光技术的发展水平,万瓦级横流 CO₂ 激光器,当聚焦光斑直径仍为 $\phi 10$ mm,采用转镜宽带扫描后,单道扫描宽度以光斑直径的 5 倍 50 mm 计,可以得到:激光功率密度为 127.39 W/mm^2 ,此时依照表 1 和表 2 中的数据关系,功率密度为 127.39 W/mm^2 时玻璃化的厚度应增加 10 倍达 10 mm 以上,即使玻璃化厚度取下限为 6.0 mm,估算激光玻璃固化核灰的生产能力,以扫描速度 30 mm/s 计时玻璃固化核灰的量也可达到 $9000 \text{ mm}^3/\text{s}$ 。由此可以看出,利用激光技术玻璃固化核灰的生产能力是不用怀疑的,可以完全满足实际固化的需要。

此外,根据实验条件和激光玻璃固化体的厚度,一层一层的预置粉末,一层一层的激光玻璃化,最终即可得到所需形状和一定尺寸大小的玻璃固化块体。如果采用自动送粉方式激光玻璃化,边持续送粉边激光玻璃化,可以使核灰连续固化为一定体积。

通过调节玻璃化过程中的送粉量聚焦系统的运动轨迹,玻璃固化块体的形状和尺寸更易实现人为控制。实现长期贮存玻璃固化块体所需的形状和尺寸是不存在困难的。

3.2 激光玻璃化的微观结构

对高放核灰来讲,玻璃固化体的微观结构直接影响了固化体辐照稳定性、热稳定性、化学稳定性以及机械稳定性等,到目前为止的数据表明,玻璃有足够的辐照稳定性,在已知的固化体中,玻璃的机械、化学和辐照稳定性是最好的,是高放废液固化的一种优良介质。但最佳的玻璃配方取决于工艺过程,并随着实验的进行而不断发展^[2]。实验表明,当激光烧结玻璃固化体配比中 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的量相对增加, SiO_2 的量相对减少时,激光玻璃固化体的脆性增大。图 1 示出了典型激光玻璃化样品的显微照片,它包括有激光玻璃固化体、过渡区、烧结体、原始粉末区四部分。

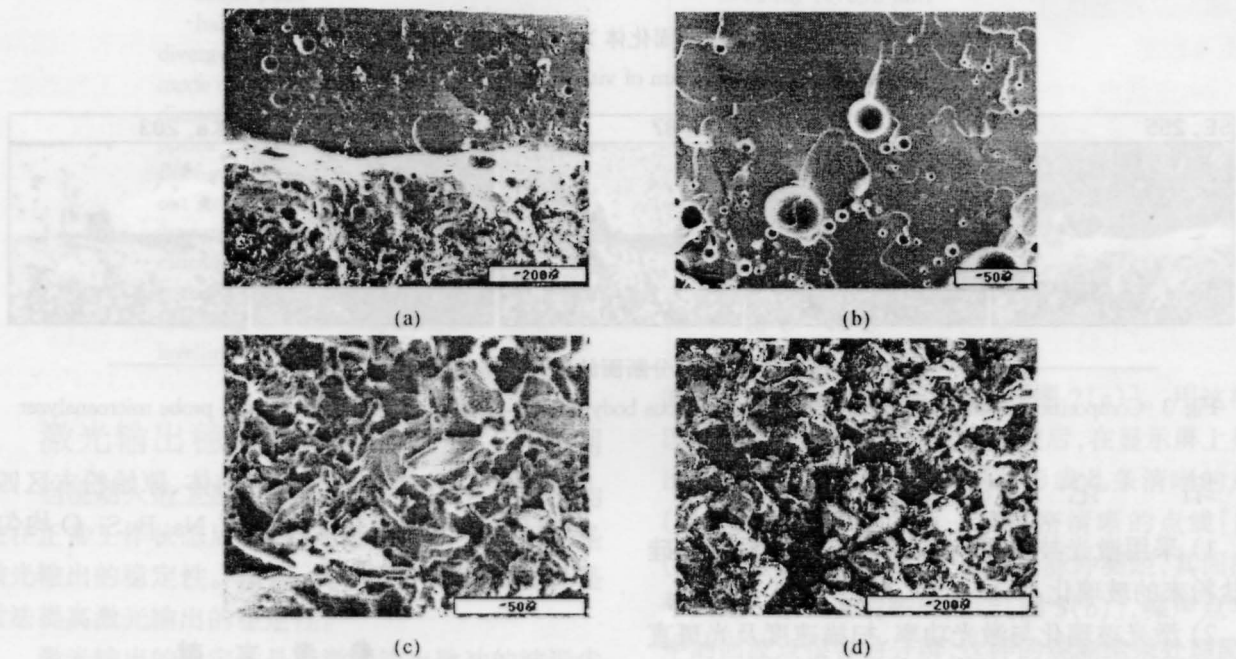


图 1 (a) 激光玻璃固化体部分断面的显微结构; (b) 激光烧结的玻璃体中的气窝; (c) 未玻璃化的烧结体; (d) 未烧结的预置粉末。注: 白色亮带 II 为玻璃体与烧结体之间的过渡区

Fig. 1 (a) Microstructure of part section of vitreous; (b) vitreous body by laser glassing; (c) sinter of laser not glassing; (d) original powder of laser not sinterin. Note: white band II is the transition zone between vitreous body and sinter

由图 1 明显看出,强激光照射粉末层时,表层粉末迅速吸收光热,充分融化烧结合成为玻璃体,不存在明显的结晶晶界,图 2 的粉晶衍射结果也表明了融化后的粉末已烧结为玻璃体。由表 1 和表 2 知,玻璃体厚度在 1 mm~4 mm 之间,但是由于粉末层中水分等挥发物的存在,导致了激光玻璃固化体中

气孔的生成,如图 1(b)中光滑圆形孔窝。实际的核灰玻璃固化绝对不允许有气孔的产生和存在,以防止玻璃体有相对大的表面积,给放射性物质辐射即核失透提供便利条件,尤其是如果不是玻璃体,而是晶体时,晶粒越细小,界面越多,核失透的可能性就越大,其贮存性能就会受到威胁。本模拟实验激光

玻璃固化粉末中因结晶水的存在,是实验中激光玻璃化气孔产生的直接原因之一,改进粉末即可避免气孔缺陷。此外,气孔的产生还与原材料的分解、易挥发组分的存在、粉料间的空隙等因素都有密切关系,这都是试验研究中都必须注意解决的问题。

由于激光对材料的作用是典型的快速加热,激光玻璃化层存在一最佳厚度,该层下面是未玻璃化的激光烧结体。图 1(a)表明,玻璃体和烧结体间有一过渡区,图中的白色亮带 II,亮带平均宽度约 100 μm 。图 1(c)和图 1(d)明显看出,烧结体中粉末颗粒处于部分融化状态,其棱角钝化,轮廓清晰,但已

相互粘连在一起。而激光未作用到底层粉末棱角清晰,仍保留原来的颗粒形态和松散状态[图 1(d)]。

图 3 给出了图 1 所示部分的电子探针面扫描测试结果。可以看出元素 Na、B、Si、O 在激光玻璃固化体中已经均匀化,相互固溶在一起,而在底层激光未作用到的区域仍保留着分散的不均匀分布,在烧结体中的分布介于玻璃体与粉末体之间。玻璃体与烧结体之间的白色亮带,明显地表现为层间的分层界限,气孔表现为黑色的斑点。

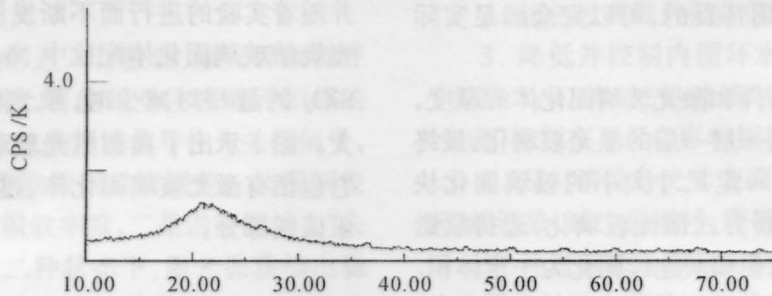


图 2 激光玻璃固化体 X 光粉晶衍射图谱

Fig. 2 X-ray crystallogram of vitreous body by laser glassing



图 3 激光玻璃固化体部分断面的成分分布的电子探针分析

Fig. 3 Composition distribution of part section of vitreous body of laser glassing disclosed by electron probe microanalyzer

4 结 论

1) 采用激光技术可实现固化核灰的材料硼硅酸盐粉末的玻璃化。

2) 激光玻璃化与激光功率、扫描速度及光斑直径密切相关,玻璃化的量的变化可用激光功率密度和扫描速度两个参数定量描述。如激光功率密度 F 为 25.48 W/mm^2 ,扫描速度 V_s 为 8 mm/s 时,单位时间内激光玻璃体的体积达 $532.0 \text{ mm}^3/\text{s}$ 。

3) 采用预置粉方式激光玻璃化,激光照射区有

激光玻璃固化体、过渡区、烧结体、原始粉末区四部分组成,其中玻璃体中的元素 Na、B、Si、O 均匀分布,不存在结晶晶体相。

参 考 文 献

- 1 B. 考夫曼. 核燃料循环中放射性废物的处理和处置. 北京:原子能出版社,1981. 219
- 2 邵 刚译. 核电站放射性废物的处理技术. 北京:原子能出版社,1985. 213