FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2004. március 26-27.

BOROSZILIKÁT ÜVEGEK NEUTRONDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATA ÉS SZERKEZETI MODELLEZÉSE

Fábián Margit¹, Dr. Sváb Erzsébet¹,
Mészáros György¹, Kőszegi László¹, Veress Erzsébet²

Borosilicate glasses assure the safe immobilization of most radio nuclides even in large quantities, their properties being highly adaptive as concerns the nature, quantity and activity level of the radioactive species present in the waste [1,2]. We have performed structure investigation by means of neutron diffraction on a newly synthesized borosilicate glass system with addition of ZrO_2 and CeO_2 for simulation of radioactive PuO_2 . The samples were prepared by melting in platinum crucible at 1300-1450 °C in atmospheric conditions. Neutron diffraction measurements were carried out at the 10 MW Budapest research reactor. For data evaluation the reverse Monté Carlo simulation was applied. As a result, we have obtained the partial atomic pair correlation functions, making possible to determine first neighbour atomic distances and coordination numbers.

Környezetvédelemi szempontból napjainkban problémát jelentenek a radioaktív hulladékok, mint pl. a kiegészített urán tartalmú fűtőelemek valamint plutonium-oxidok biztonságos tárolása. A különböző összetételű boroszilikát üvegek rendelkeznek olyan tulajdonságokkal, amelyek alkalmassá teszik erre célra [1,2]. Munkánk célja ilyen típusú modell-anyagok előállítása és azok szerkezetvizsgálata volt. Neutrontdiffrakciós méréseket végeztünk a 10 MW-os budapesti kutatóreaktornál újonnan szintetizált boroszilikát alapú üveg mintákon, amelyekhez ZrO_2 és CeO_2 -ot adalékoltunk a radioaktív PuO_2 -ot modellezve. Mérésiértékelésre a fordított Reverse Monte Carlo szimulációs módszereket alkalmaztuk. Meghatároztuk a legfontosabb parciális atomi párokorrrelációs függvényeket, amelyekből az elsőszomszéd atomi pár-távolságokat és koordinációs számokat kiszámítottuk.

Bevezetés

Környezetvédelemi szempontból napjainkban problémát jelentenek a radioaktív hulladékok, mint pl. a kiegészített urán tartalmú fűtőelemek valamint plutonium-oxidok biztonságos tárolása. A kísérletek arra engednek következtetni, hogy alkalmas anyagok lehetnek a különböző összetételű boroszilikát üvegek. Ezen anyagok rendelkeznek olyan tulajdonságokkal, amelyek fontosak a stabilitás, ellenállóság, jó befogadóképesség szempontjából [1,2]. A reprocessálás során keletkező nagy aktivitású hulladékot a végleges elhelyezéshez át kell alakítani, amelyre a legelterjedtebb eljárás az üvegesítés. A hulladékot először kiizzítják, majd a keletkező port szilícium- és egyéb oxidokkal keverik össze, ami magas hőmérsékleten üveggé alakul. Az üvegnek sok előnye van: hőálló, jól tűri a sugárzást, nem oldódik és

biztonságosan magába zárja a radionuklidokat. Ez az üveg már betölthető a hulladékot befogadó hordókba, a hordók pedig elszállíthatók a végleges hulladéktárolókba.

Munkánk célja boroszilikát alapú modell-anyagok előállítása és azok szerkezetvizsgálata volt, amihez a neutrondiffrakciós technikát alkalmaztuk és fordított Monte Carlo szimuláción alapuló modell számítást végeztünk.

Vizsgált anyagok és kísérleti háttér

A boroszilikát üvegek nagy mértékben megfelelnek az előző fejezetben leírt követelményeknek, bizonyos adalékanyagok használatával pedig növelhetjük hatásfokukat, akár 25-30% radioaktív anyag beolvasztható az üvegbe. Az üvegek előállításához az oxidokat porítottuk, majd ezeket az összetételnek megfelelően analitikai pontossággal (0,00lg), 100 grammnyi keveréket kimértünk. A homogenizálást követően a keveréket 25 grammonként, 1100 °C adagoltuk a platinatégelybe, amit a kályhába (KO II típusú) helyeztünk. Az üveg olvadása az 1100-1450 °C tartományban történt és kb. 3 órát tartott. Olvasztás közben platinakeverővel homogenizáltuk az olvadékot, és egyúttal elősegítettük a vízgőz, és más gázok (pl. CO₂) távozását. A következő összetételű nátrium-boroszilikát alapú üvegeket állítottuk elő (mol%-ban megadva):

i/ (65-x)SiO₂*25Na₂O*5BaO* 5B₂O₃.*xZrO₂ x=0-5;

ii/90% {(65-x)SiO₂*25Na₂O*5BaO* 5B₂O₃.*xZrO₂ x=0-5} + 10 % CeO₂ x=0-5;

iii/és alapösszetételek: 70SiO₂*30Na₂O, 65SiO₂*30Na₂O* 5B₂O₃, 70SiO₂*25Na₂O* 5BaO.

Az üvegek szerkezetvizsgálatát neutrondiffrakciós módszerrel [3] végeztük a budapesti 10 MW-os kutatóreaktor termikus csatornáinál működő „PSD” és „MTEST” neutrondiffraktométereken [4,5]. A monokromatikus nyaláb hullámhossza 1,07 Å volt. A porított üveg mintáinkat 0,1 mm falvastagságú, 6 mm belső átmérőjű és 50 mm-es hosszú vanádium mintatartóban mértük. A vanádium előnye, hogy a koherens neutronszerkezet amplitúdója közel nulla, ezért nem ad Bragg-reflexiókat a szórás spektrumban. A mért intenzitás a mintatartóról szóródó hozzájárulást és a mérőhely háttérsugárzását is tartalmazza. E célból az üres mintatartóról szórt háttérsugárzást és a minta abszorpcióját (transzmissziót) is megmértük, és megfelelő korrekciós eljárással elkülönítettük a mintáról szórt sugárzástól [4].

Kísérleti eredmények és következtetések

A mérések kiértékelésére első lépésként a mért intenzitásból meghatároztuk az $S(Q)$ struktúra faktort (szerkezeti függvényt), és annak Fourier-transzformációjával a minta szerkezetét jellemző $G(r)$ eloszlásfüggvényt, amely a különböző atompárok közötti átlagos térbeli elhelyezkedés egydimenzióra vetített átlagát jeleníti meg. Annak érdekében, hogy mélyebb betekintést nyerjünk a szerkezet részleteibe, a fordított Monte Carlo (RMC = Reverse Monte Carlo) módszert alkalmaztuk [6].

A RMC módszerrel modellezni lehet az atomok elhelyezkedését, oly módon, hogy a kísérleti adatok szimulációja eredményeképpen megkapjuk a részecskék 3-dimenziós konfigurációját. Az RMC szimuláció folyamán részecskéket mozgatunk egy szimulációs cellában úgy, hogy a rendszer valamely jellemzője (*párkorrelációs függvény, struktúra faktor*) a kísérleti diffrakciós adatokkal a lehető legjobban egyezzen.

Eredményeink bemutatásaként a $90\% \{60\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZrO}_2\} + 10\% \text{CeO}_2$ (Ce5Zr jelölésű) mintán kapott legfontosabb jellemzőket ismertetjük. Az 1/a. ábrán látható a mért és az RMC-vel illesztett $S(Q)$, míg az 1/b. ábra a mért $S(Q)$ -ből számított $G(r)$ átlagos eloszlásfüggvényt mutatja. Egyértelműen megállapítható, hogy az RMC által számított $S(Q)$ érték nagyon közeli a kísérleti

1. ábra: A $90\% \{60\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZrO}_2\} + 10\% \text{CeO}_2$ összetételű minta

a/kísérleti és RMC-szimulációval modellezett $S(Q)$ struktúra faktor és
 b/ a kísérleti $S(Q)$ -ból Fourier-transzformációval számított $G(r)$ átlagos eloszlásfüggvény

adatokból számítottal, így megbízhatónak lehet tekinteni az RMC által számított $g(r)$ parciális párkorrelációs függvényeket és az azokból származtatott szerkezeti értékeket. A szerkezet jellemzése szempontjából legfontosabb $g(r)$ függvényeket a 2. ábrán mutatjuk be, amelyekből meghatároztuk az elsőszomszéd távolságokat és koordinációs számokat (2. Táblázat).

A legfontosabbnak ítélt atompárok párkorrelációs függvényei az RMC által számított értékek: Si-O 1,7 Å, míg a B-O 1,4 Å. A két kötэшossz adja az 1/b ábrán az első csúcsot, ami az értékek közti kis különbség miatt kiszélesedik. A második csúcs okozói a következő atompárok: Si-B, Si-Na, B-B, O-O, O-Zr, O-Na, Zr-Ba, Zr-Na, Ba-Na. Ehhez a csúcshoz mind különböző mértékben járulnak, a legnagyobb járulékkal a B-B, Zr-Ba és Ba-Na. A következő csúcsok kialakításához már szinte mind a 21 atompár közötti kötэшossz hozzájárul.

2. ábra: : Az RMC-szimuláció eredményeként kapott parciális párkorrelációs függvények a $90\% \{60\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZrO}_2\} + 10\% \text{CeO}_2$ minta esetén

2. Táblázat: Az egyes atompárok járulékait jellemző szerkezeti paraméterek a $90\% \{60\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZrO}_2\} + 10\% \text{CeO}_2$ minta esetén

Üveg	1 csúcs		2 csúcs						3 csúcs			
	B-O	Si-O	Si-B	O-Na	O-Zr	O-O	O-Ce	Zr-Ba	Si-Si	Si-Ce	B.-Ce	Zr-Ce
$r_{ij}(+/-0,01)$	1,5	1,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,6	3,1	3,4	3,2	3,6
$Z_{\text{RDF}}(+/-0,1)$	1,65		5,3						6,69			

Összefoglalás

Boroszilikát üvegek lokális szerkezetét vizsgáltuk neutrondiffrakcióval és RMC szimulációs módszerrel. Meghatároztuk a legfontosabb parciális atomi párkorrelációs függvényeket, és a szerkezetet jellemző elsőszomszéd távolságokat és koordinációs számokat. Megállapítottuk, hogy a ZrO_2 és a CeO_2 egyaránt homogén módon beépül az üveg-szerkezetbe, kis mértékű változást okozva a lokális szerkezeti paraméterek értékeiben.

Munkánk támogatásáért köszönetet mondunk az OTKA T-42495 pályázatnak.

Hivatkozások

1. W.G.Ramsey, N.E.Bibler and T.K.Meaker,"Composition and durabilities of glasses for immobilization of plutonium and uránium", Paper presented at WM95, University of Arizona, 26 Feb. 1995.
2. Donald, I.W., Metcalf, B.L. and Taylor, R.N.j., Journal of Matériái and Science, 32, 5851, 1997
3. Kürt Sköld, Dávid L.Price , Methods of experimental physics, Neutron Scattering, , Academic Press, Inc., 1987
4. E. Sváb, Gy. Mészáros and F. Deák, Neutron Powder Diffractometer at the Budapest Research Reactor,, Materials Science Forum Vols. 228-231, pp. 247-252, 1996
5. Budapest Neutron Centre, Progress Report on the activities at the Budapest Research Reactor 2000-2001, <http://www.kfki.hu>
6. R.L. McGreevy, L. Pusztai, Molec. Simul. 1, 359, 1988

Fábián Margit¹, Ph.D. hallgató,
 Sváb Erzsébet¹, tud. főmunkatárs.
 Mészáros György¹, tud. munkatárs
 Kőszegi László¹, tud. munkatárs
 Veress Erzsébet², tud. főmunkatárs

¹Magyar Tudományos Akadémia, Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Neutronfizika Osztály, 0036-1-3922634, Konkoly-Thege 29-33, 1121 Budapest, Magyarország
²BBTE, Kémia és Vegyészmérnöki kar, Arany János 11, 3400 Kolozsvár, Románia