XV. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2010. március 25-26.

URÁN TARTALMÚ BOROSZILIKÁT ÜVEGEK SZERKEZETVIZSGÁLATA: NEUTRON- ÉS RÖNTGENDIFFRAKCIÓ

FÁBIÁN Margit, SVÁB Erzsébet, RUETT Uta, von ZIMMERMANN Martin,
VERESS Erzsébet

Abstract

Borosilicate based glasses are generally accepted as proper high-level radioactive wastes isolating media, as they are satisfying the following major requirements: the composition can be widely modified, ease in sample preparation, processing and the encapsulation cost are acceptable and economical. We have prepared a new borosilicate glass series containing 30wt% UO_3 . For the study of the short- and intermediate range order we have performed neutron- and X-ray diffraction measurements. Neutron diffraction measurement were carried out at the 10 MW Budapest research reactor using the PSD diffractometer and the high-energy X-ray diffraction measurements were done at the BW5 experimental station at Hasylab (Desy)/Hamburg using 109,5 keV radiation energy. Simultaneous reverse Monte Carlo simulation of the two data sets was applied to generate reliable 3-dimensional atomic configurations and to calculate the partial atomic pair correlation functions and coordination number distributions. The uranium containing glasses possess good glass and hydrolytic stability.

Key words:

borosilicate glasses, neutron diffraction, X-ray diffraction, RMC simulation

Összefoglalás

A radioaktív hulladékok tárolására legelterjedtebb és legelfogadottabb üveg-család a boroszilikát üvegek, mivel alapanyag-, előállítás-, megmunkálhatóság szempontjából is biztosítja az optimális feltételeket. A 30% UO_3 tartalmú boroszilikát üvegsorozatot állítottunk elő (ez az eddig ismert legnagyobb bevitt U mennyiség). A rövid- és középtávú rend meghatározására mintáinkat neutron- és röntgendiffrakcióval vizsgáltuk két mérési berendezésnél (a 10MW-os Budapesti Kutatóreaktor mellett működő PSD neutrondiffraktométeren valamint a Hamburgi Hasylab (109,5 keV) BW5 röntgendiffraktométeren. Az adatok feldolgozását fordított Monte Carlo (RMC) módszerrel végeztük, amely rendezetlen rendszerek diffrakciós spektrumainak értelmezésére széles körben alkalmazott eljárás. Meghatároztuk az atompárokat jellemző parciális párkorrelációs függvényeket és a koordinációs számokat. Az uránoxid bevitele stabilizálja az üveg szerkezetét és higroszkópikus tulajdonságai is kedvezőek.

Kulcsszavak:

boroszilikát üvegek, neutrondiffrakció, röntgendiffrakció, RMC szimuláció

1. Bevezetés

Munkánk során radioaktív hulladékok tárolására alkalmas üvegösszetételt kerestünk, amely stabil, hosszú idejű tárolást tud biztosítani. Azt találtuk, hogy a boroszilikát üvegek alkalmasak a radionuklidok stabil befogadására, így potenciális tárolóanyaggá válhatnak [1]. Előállításuk gazdaságos, megfelelő elővigyázatosság mellett nem igényelnek különleges előállítási feltételeket, nem oldódnak savas

illetve lúgos közegben, jó termikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Előző munkáinkból ismerve a boroszilikát üvegek szerkezeti jellegzetességeit [2,3] előállítottuk az urániumot tartalmazó üvegsorozatot. A négy mintát magába foglaló sorozat vizsgálatánál a beépülő U környezetére voltunk kíváncsiak. Az atomi szerkezet meghatározására neutron- és röntgendiffrakciós méréseket végeztünk, az adatok kiértékelésére fordított Monte Carlo szimulációs programot használtunk, amely az amorf rendszerek leírására széles körben alkalmazott eljárás.

2. Vizsgált anyagok, kísérleti háttér

Az üvegmintákat olvasztással állítottuk elő. Kiindulóanyagként minden esetben por oxid-keveréket használtunk. Az olvasztás 1600°C-ig fűthető KOII típusú elektromos fűtésű kályhában történt az 1350-1450°C közötti tartományban. Az olvasztás platina tégelyben történt, az olvadék homogenitását cseppellenőrzéssel figyeltük. Természetes urániumoxidot használtunk, mintáink aktivitása tehát kicsi, kb. 2,7 kBq/g, de azért fokozott figyelmet igényeltek. A mintákat azonos körülmények között állítottuk elő. Sorozatunk általános összetétele: $70\text{s}\%[(65-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2] + 30\text{s}\%\text{UO}_3$, x rendre 5,10,15,20 mol% (UB5, UB10, UB15 és UB20). A diffrakciós méréseket pormintákon végeztük, ezek előállításához a tömbi amorf mintát achátmozsárban porítottuk.

Többkomponensű minták esetén indokolt neutron- és röntgendiffrakciós méréseket is végezni, mivel a könnyű atomok környezetére (pl. B,O) a neutrontdiffrakció ad pontosabb szerkezetet, a nehéz atomokra (pl. U, Zr) a röntgendiffrakciós mérésből nyerhetünk több információt. A neutrontdiffrakciós méréseket a Budapesti 10MW Kutatóreaktornál működő PSD (helyzetérzékeny) neutrontdiffraktométeren végeztük, $\lambda_0=1,068 \text{ \AA}$ [4]. A röntgendiffrakciós méréseket a Hamburgi Hasylab Desy, BW5 röntgendiffraktométeren, 109,5 keV, $\lambda_0=0,113 \text{ \AA}$ [5]. A két mérés együttes kiértékelését az RMC szimulációs programmal végeztük [6].

3. Kísérleti eredmények és következtetések

Az RMC szimuláció során részecskéket mozgatunk véletlenszerűen egy szimulációs cellában, úgy, hogy a rendszer jellemzőiből számolt szerkezeti függvény $S(Q)$ a kísérleti diffrakciós adatokkal a lehető legjobban egyezzen. A dobozban lévő részecskék háromdimenziós koordináta rendszerben való elhelyezkedéseinek összességét tekintjük részecskekonfigurációnak. A parciális párkorrelációs függvényeket RMC szimulációs módszerrel számoljuk ki. A szimulációs program felépítéséhez felhasználtuk a korábban lefuttatott mátrix-sorozat eredményeit [7]. A jó illeszkedés érdekében kényszereket alkalmaztunk az atomi távolságokra és az üvegeképző Si és B atomok oxigén koordinációjára, ezeknek az adatoknak az ismerete előző munkáink eredménye [2,3,7]. Az 1. ábra a neutron- és röntgendiffrakciós szerkezeti függvények illeszkedését mutatja be az RMC szimuláció eredményeként. Az RMC program által generált szerkezeti függvények jó egyezést mutatnak a kísérleti spektrumokkal mindkét mérés esetén, ugyanakkor azt is megfigyelhetjük, hogy hasonló a minták szerkezeti függvényeinek a jellege.

1. ábra Az UB5-UB20 minták a) neutron - és b) röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei. Az RMC illesztést vonal jelöli, a kísérleti görbét a kereszt.

A jó illeszkedés eredményeként a következőkben a parciális párkorrelációs függvényeket tanulmányoztuk. A 2. ábra az U-O parciális párkorrelációs függvényt mutatja.

2. ábra A fordított Monte Carlo (RMC) programmal meghatározott U-O parciális atomi párkorrelációs függvények

A négy minta esetén nagyon élesen felhasadó két csúcsot kapunk: $1,8 \pm 0,1 \text{ Å}$ -nál egy nagyobb intenzitású eloszlást, míg $2,24 \pm 0,1 \text{ Å}$ -nél egy kisebb intenzitású eloszlást. Ismert irodalmi adat alapján az $r_{\text{U-O}} = 1,8 \text{ Å}$ távolság az urán ion $[\text{UO}_2]^{2+}$ kötéstávolsága [8], ami jól egyezik a mi eredményünkkel, és az U-O_{axiális} távolságnak felel meg. A második csúcs az U-O_{ekvatoriális} távolságnak feleltethető meg, jellemzően a 2,2-2,4 Å értékeknél.

Az 1. táblázat a parciális párkorrelációs függvényekből meghatározott elsőszomszéd távolságokat valamint a koordinációs számokat foglalja össze. A 3. ábra az U-O koordinációs számeloszlását mutatja be. Mind a négy minta esetén erős korreláció figyelhető meg az U atom és a Si, B, Zr, Na atomok között jellegzetesen 3,3-3,7 Å távolságoknál.

4. Következtetések

Sikerült előállítani és vizsgálni olyan urán tartalmú boroszilikát üvegsorozatot, amely az eddig ismert legnagyobb mennyiségben képes UO_3 tárolni. A neutron- és röntgendiffrakciós mérések kiértékelése

1. táblázat Elsősorok távolságok és koordinációs számok az UB5-UB20 összetételekre. A futtatások eredményeként kapott értékekből megállapított becsült hiba: a Si-O, B-O, U-O távolságokra $\pm 0,02 \text{ \AA}$, a Na-O, Zr-O és O-O távolságokra $\pm 0,1 \text{ \AA}$; a Si-O, B-O koordinációs számokra $\sim 5\%$, az U-O, O-O esetén $\sim 10\%$, míg a Zr-O, Na-O esetén $\sim 20\%$.

	UB5		UB10		UB15		UB20	
	$r_{ij} (\text{\AA})$	CN_{ij}	$r_{ij} (\text{\AA})$	CN_{ij}	$r_{ij} (\text{\AA})$	CN_{ij}	$r_{ij} (\text{\AA})$	CN_{ij}
Si-O	1,60	3,95	1,58	3,90	1,58	3,64	1,60	3,77
B-O	1,55	3,47	1,50	3,45	1,35/1,60	2,97	1,35	3,21
Na-O	2,05	3,67	2,10	3,50	2,05	3,80	2,05	3,52
Zr-O	2,0/2,25	4,9	2,05/2,25	4,45	1,95/2,24	4,43	2,0	4,1
U-O	1,8/2,24	5,39	1,84/2,24	5,55	1,75/2,2	4,93	1,8/2,24	5,17
O-O	2,5	5,63	2,5	5,88	2,5	4,8	2,5	5,45

3. ábra. Az UB5-UB20 minták koordinációs számeloszlása

szerint nagyon stabil, amorf rendszer jön létre. Az üveg alapszerkezete nem változik az U bevitelével. Az uránium környezetére kapott eredmények arra engednek következtetni, hogy az U az alapszerkezetbe épül be és részt vesz a szerkezetfelépítésben, így stabilizálva a rendszert. Vizsgálataink alapján feltételezhető, hogy a bemutatott összetételű boroszilikát üvegek potenciális radioaktív hulladék tárolóanyagként használhatók.

Irodalom

- [1] Chun K S, Kim S S, Kang C H *Journal of Nuclear Materials* 2001, **298**, 150-154.
- [2] Fábián M, Sváb E, Mészáros Gy, Révay Zs, Veress E *J. Non-Cryst. Solids* 2007, **353**, 1941-1945.
- [3] Fábián M, Sváb E, Mészáros Gy, Révay Zs, Proffen Th, Veress E *J. Non-Cryst. Solids* 2007, **353**, 2084-2089.
- [4] Sváb E, Mészáros Gy, Deák F *Materials Science Forum* 1996, **228**, 247-252.
- [5] Poulsen H, Neufeld J, Neumann H B, Schneider J R, Zeidler M D *J. Non-Cryst. Solids* 1995, **188**, 63-74.
- [6] McGreevy R L, Pusztai L *Mol. Simul.* 1998, **1**, 359.
- [7] Fábián M, Sváb E, Proffen Th, Veress E *J. Non-Cryst. Solids* 2008, **354**, 3299-3307.
- [8] Jackson J M, Burns P *The Canadian Mineralogist* 2001, **39**, 187-195.

Fábián Margit PhD., dr. Sváb Erzsébet

MTA SZFKI, 1121 Magyarország, Budapest, Konkoly-Thege út 29-33, Tel: +36-1-3922222

E-mail: fabian@szfki.hu

dr. Ruett Uta, dr. von Zimmermann Martin

HASYLAB at Desy, D-22603 Hamburg, Germany, Notkestr. 85, Tel: +49-40-89902

dr. Veress Erzsébet

EME Tudományos Kutatóintézete, Ro-400750 Kolozsvár, Románia, str. Napoca 2-4, Tel: +40-264-595176