

INMOVILIZACION DE RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD
EN VIDRIOS SINTERIZADOS. EVALUACION DEL GRADO DE
DESVITRIFICACION PRODUCIDO CON DIFERENTES
TRATAMIENTOS TERMICOS

POR

N.B. MESSI de BERNASCONI, D.O. RUSSO, A.M. BEVILACQUA
M.E. STERBA, A.D. HEREDIA y M.A. AUDERO

Dpto. Investigación Aplicada
Centro Atómico Bariloche
Comisión Nacional de Energía Atómica
República Argentina

Trabajo a ser presentado a la XVIII Reunión Anual de
la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 22-26
octubre de 1990 en Buenos Aires, Argentina.

INMOVILIZACIÓN DE RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD EN VIDRIOS SINTERIZADOS: EVALUACIÓN DEL GRADO DE DESVITRIFICACIÓN PRODUCIDO CON DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS

N.B. Messi de Bernasconi, D.O. Russo, A.M. Bevilacqua, M.E. Sterba, A.D. Heredia y M.A. Audero

I - INTRODUCCIÓN

Una de las principales ventajas de los vidrios borosilicatos utilizados para inmovilizar residuos nucleares de alta actividad es su capacidad, originada en su estructura amorfa, para acomodar en un sistema monofásico un amplio rango de elementos en concentraciones variables. Si el contenido de residuos en el vidrio es del orden de 10 a 35% en peso, la mayoría de los radionucleidos en forma de óxidos se disuelven en la estructura vítrea, formando parte de la red o ubicándose dentro de la misma. Es decir, que un vidrio con residuos no presentaría interfases entre cristales las que son a menudo estructural y energéticamente favorables para una corrosión localizada y acelerada. Las sustancias vítreas se encuentran congeladas en un estado metaestable de sobreenfriamiento con un contenido energético mayor que el que le corresponde a su equilibrio termodinámico, y pueden evolucionar bajo condiciones favorables hacia la formación de especies cristalinas estables. En estos casos la cristalización recibe el nombre de desvitrificación, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio. La velocidad de desvitrificación alcanzará su máximo cerca del punto de transformación del vidrio, pero aunque esta velocidad puede ser muy baja a menores temperaturas, la cristalización puede aún ocurrir en largos periodos de tiempo, dependiendo de la composición del vidrio. Si los productos de la cristalización son más densos que el vidrio original pueden desarrollar tensiones que eventualmente llevan a microfisuras aumentando el área expuesta a la lixiviación, en el caso de presencia de aguas subterráneas. Además, las fases cristalinas son susceptibles al daño por radiación localizado, lo que podría disminuir su resistencia a la lixiviación. Sin embargo, los estudios realizados [1] sobre varios materiales potenciales para inmovilizar residuos de alta actividad, muestran poca influencia de la cristalización sobre la durabilidad química.

Continuando con los trabajos realizados en nuestro laboratorio en la sinterización de vidrios para inmovilizar residuos de alta actividad, se evaluó mediante difracción de rayos X el grado de desvitrificación y se identificaron las fases cristalinas desarrolladas con diferentes tratamientos térmicos en el vidrio denominado SG7, de origen alemán, que presenta velocidades de lixiviación significativamente más bajas que las de los vidrios formulados para ser procesados por fundición [2]. Las muestras fueron preparadas sin y con residuos simulados en su formulación completa, es decir incluyendo los metales nobles Ru, Rh y Pd ya que estos elementos pueden iniciar o acelerar la desvitrificación. Se presenta el correspondiente diagrama TTT (tiempo, temperatura, transfor-

mación) que describe las fracciones de fase transformadas en un dado tiempo a una dada temperatura.

II - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II.1 - Incorporación de los metales nobles a los residuos simulados

Debido a que los metales nobles Ru, Rh y Pd pueden no disolverse en el vidrio y formar una segunda fase o actuar como agentes de nucleación para la formación de otras fases cristalinas, fueron incorporados a los residuos simulados cuya formulación y preparación fue descripta en [3]. Una quinta solución en medio nítrico con los metales nobles fue agregada a la mezcla de los residuos simulados. La composición del SG7-10HWR se da en la Tabla 1. La denitración química fue realizada con solución de formaldehído a 90°C previniendo el posible aumento de volumen por la reducción de los óxidos de los metales nobles, hecho que no se produjo. La mezcla denitrada fue calcinada a 500°C y molida.

II.2 - Preparación de las muestras

Se utilizó el método descripto en [4], esquema de incorporación 1, para el mezclado del polvo de vidrio SG7 con el calcinado de residuos simulados. Los compactos se obtuvieron prensando mediante matriz flotante cuyas paredes se lubricaron con estearato de cinc disuelto en tetracloruro de carbono. La presión de compactado fue de 2 Tn. Las dimensiones de las pastillas fueron de aproximadamente 18 mm de diámetro por 8 mm de espesor. Por razones operativas las pastillas fueron tratadas a las temperaturas elegidas para los distintos tratamientos térmicos en un horno eléctrico de tubo horizontal, en atmósfera de aire, durante 180 min. Luego, fueron colocadas en los hornos construidos ad hoc. Las temperaturas y tiempos elegidos para el tratamiento térmico fueron 675, 725, 775 y 825°C y 3, 30, 300 y 3000 hs. Para poder evaluar la influencia de los residuos simulados en su formulación completa en la cristalización se realizó el mismo procedimiento con pastillas de vidrio SG7.

II.3 - Métodos de caracterización empleados

Para la evaluación del grado de desvitrificación del SG7 y del SG7 con residuos simulados se utilizó el método de Hermann y Weidinger [5] trasladado de la ciencia de los polímeros a la de los vidrios, y el método de relación de áreas. El primero consiste en obtener a partir de los espectros de difracción de rayos X de las muestras con distintas fracciones cristalinas x e y , una cantidad adecuada que sea proporcional a x e y , junto a otra cantidad proporcional a $1-x$ y $1-y$. Para obtener una cantidad que sea proporcional a las fracciones cristalinas x e y se tomó, en nuestro caso, la suma de las áreas de los picos cristalinos desde 2θ igual a 14° hasta 50° , garantizando mediante la preparación de las muestras la ausencia de orientación en las mismas. Como cantidad proporcional a las fracciones amorfas $1-x$ y $1-y$ se tomó el área de-

bajo de la curva de difracción delimitada por los mismos ángulos (ver Figura 1). Este procedimiento tiene la ventaja de no necesitar al compuesto totalmente amorfo ni totalmente cristalino de la serie, y no requiere correcciones por factor de Lorentz, polarización o radiación incoherente. El segundo método consiste en calcular la fracción cristalina como el cociente entre área cristalina y área total (cristalina más amorfa). Parte de las muestras fueron molidas y pasadas por tamiz de 63 μm y observadas en un equipo de difracción de rayos X Philips con goniómetro PW 1050, con ánodo de Cu y filtro de Ni. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante el Archivo de Datos de Difracción de Polvos. En razón de haberse comprobado en los espectros la presencia de la fase cristobalita mayoritariamente, se desarrolló el método de obtención del compuesto por tratamiento térmico de cuarzo a 1470°C. Para probar los métodos de evaluación elegidos, se preparó una serie de mezclas de la cristobalita obtenida y del SG7 en distintas proporciones, las cuales fueron también molidas, tamizadas y observadas en el equipo de difracción. Algunas muestras en cortes delgados, fueron observadas por microscopía de transmisión. Para completar el estudio se realizaron determinaciones en el Analizador Térmico Diferencial marca Netschz 409 con velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta 1500°C. La medición de las áreas correspondientes a los picos cristalinos y a la banda difusa se realizó con un Analizador de Imágenes Videoplan semiautomático, siendo el error de 3%.

III - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según el método de Hermann y Weidinger existe una relación lineal entre las áreas consideradas provenientes de la parte cristalina y la parte amorfa, la que se cumple en forma aproximada como puede apreciarse en la Figura 2 en la que se grafican las áreas obtenidas con las distintas muestras. A partir de esta curva se deriva una relación teórica que permite calcular el valor más probable del grado de cristalinidad a partir del área de la parte amorfa únicamente. Sin embargo, hemos determinado que, en nuestro caso, para grados de cristalinidad bajos (menores de 15%), variaciones relativas apreciables del área cristalina no se reflejan en igual magnitud en el área amorfa. Esto se traduce en un error importante en el valor del grado de cristalinidad calculado. En esos casos se calculó utilizando el valor medido del área cristalina. Con el método de relación de áreas, la coincidencia fue muy buena.

En el SG7 a 675°C la única fase presente, hasta 300 h, es la cristobalita. A mayores temperaturas este comportamiento se observa hasta las 30 h. Estos resultados son coincidentes con las investigaciones realizadas por Jones [6] y Samuneva [7] que demuestran que el producto de desvitrificación de la sílica a todas las temperaturas es la cristobalita que es la fase menos compacta de este compuesto, sugiriendo que crece sobre núcleos ya existentes, los que efectivamente fueron observados por microscopía de transmisión en 1 a 3% en el polvo SG7. Se observa además que a las 3000h a 675°C comienzan a

crecer dos nuevas fases, una de ellas cuarzo y la otra no identificada debido a la complejidad del sistema. Como este crecimiento se produce a expensas de la disminución de la cristobalita se interpreta que hubo transformación de ésta a cuarzo. En el vidrio con residuos se observa además la presencia de otras reflexiones no identificadas, resultantes de la interacción SG7-residuos y de los residuos mismos.

Los grados de desvitrificación obtenidos en las muestras de SG7 sin y con residuos simulados sometidas a los tratamientos térmicos elegidos se informan en la Tabla 2. Se observa a 675°C, que hasta 300 h el grado de desvitrificación es mayor en el material que contiene los residuos simulados. A medida que se aumenta la temperatura la desvitrificación se va haciendo comparable en los dos materiales a tiempos menores. Esto es debido a que los residuos son parcialmente cristalinos y además favorecen la formación de núcleos cristalinos en el SG7. A partir de 300 h el SG7 cristaliza más que el vidrio con residuos debido a su menor viscosidad y mayor concentración de sílica, excepto a 675°C donde esto se manifiesta recién a las 3000 h.

Es importante hacer notar que la contribución mayoritaria al grado de desvitrificación es, por mucho, el resultado de la aparición de fases provenientes de la sílica del SG7.

Para una más completa interpretación de los grados de desvitrificación obtenidos con los distintos tratamientos térmicos se grafica la curva TTT. La nariz de esta curva que representa el mínimo tiempo requerido para que el SG7-10HWR cristalice un 25% en volumen, resulta de una competición entre la fuerza impulsora de la cristalización, que aumenta cuando disminuye la temperatura, y la movilidad molecular que disminuye cuando disminuye la temperatura. Se observa que a 725°C se requieren aproximadamente 20 h para lograr esa cristalización, mientras que a otras temperaturas los tiempos son mayores. La velocidad de lixiviación en agua, determinada en las muestras de SG7 con 10% de residuos simulados sin la inclusión de los metales nobles, sinterizadas a 775°C durante 3h [4] es del orden de $1 \text{ E-6 g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Esto indica que, aun con un grado de desvitrificación del 12% la velocidad de lixiviación del SG7-10HWR es por lo menos un orden de magnitud menor que la correspondiente a los vidrios fundidos.

IV - TRABAJOS FUTUROS

Se considera que el presente estudio debe ser completado con la utilización de otras técnicas, como difracción de neutrones, espectroscopía infrarroja y determinaciones de densidad, para corroborar los resultados obtenidos en este trabajo, respecto al grado de desvitrificación. Por otro lado, es fundamental estudiar el comportamiento de las muestras cristalizadas frente a la lixiviación y a la radiación.

V - AGRADECIMIENTOS

Al Dr Clayton, del Departamento de Geología de Invap S.E.,

por las sugerencias y comentarios brindados.

VI - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. W. Lutze y R.C. Ewing (Eds). "Radioactive Waste Forms For The Future". © 1988. North-Holland Physics Publishing.
- [2]. Technical Reports Series N° 257, OIEA, (1985).
- [3]. A.M. Bevilacqua, N.B. Messi de Bernasconi y M.A. Audero. "Desarrollo de la formulación y preparación de residuos simulados de alta actividad tipo HWR". Presentado en la XV Reunión Científica, IV Encuentro Latinoamericano y Primeras Jornadas sobre Centrales Nucleares de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, nov 1987.
- [4]. A.M. Bevilacqua, N.B. Messi de Bernasconi y M.A. Audero. "Inmovilización de residuos de alta actividad en vidrios sinterizados: residuos simulados tipo HWR en vidrio de nueva formulación". Presentado en la XV Reunión Científica, IV Encuentro Latinoamericano y Primeras Jornadas sobre Centrales Nucleares de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, nov 1987.
- [5]. P.H. Hermans y A. Weidinger. "On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction". Makromol. Chem., 44, 24 (1961).
- [6]. G.O. Jones. "Glass". 2nd. Edition. © 1971. Northumberland Press Ltd.
- [7]. B. Samuneva, P. Vinarov y M. Dimitrova. "Processes for silica glass powder sintering". J. Non-Crystalline Solids, 112, 198 (1989).

VII - TABLAS Y GRAFICOS

Tabla 1 - Composición química del SG7-10HWR

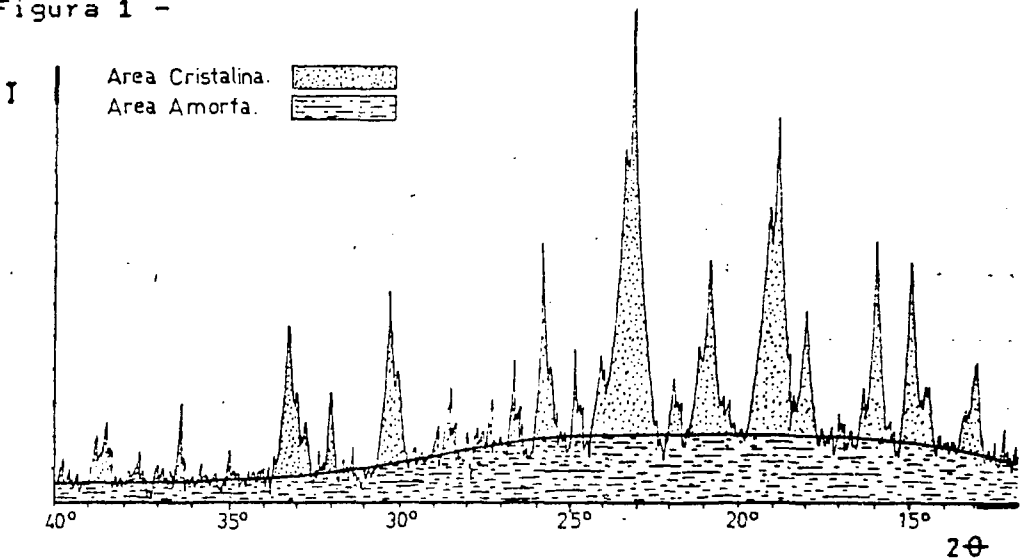
óxidos	%p	elementos	%p
SiO2	64.8	Si	30.3
Al2O3	7.7	Al	4.1
B2O3	7.5	B	2.3
Na2O	6.7	Na	5.0
CaO	2.4	Ca	1.7
MgO	0.9	Mg	0.5
SeO2	0.01	Se	0.01
Rb2O	0.06	Rb	0.06
SrO	0.13	Sr	0.11
Y2O3	0.09	Y	0.07
ZrO2	0.82	Zr	0.60
MoO3	1.04	Mo	0.69
Fe2O3	1.17	Fe	0.82
NiO	0.11	Ni	0.09
Ag2O	0.02	Ag	0.02
CdO	0.01	Cd	0.01
SnO2	0.01	Sn	0.01
TeO2	0.12	Te	0.09
Cs2O	0.36	Cs	0.34
BaO	0.32	Ba	0.28
La2O3	0.24	La	0.14
CeO2	0.49	Ce	0.40
Pr6O11	0.23	Pr	0.19
Nd2O3	0.77	Nd	0.66
Sm2O3	0.24	Sm	0.21
Gd2O3	0.02	Gd	0.01
U3O8	2.63	U	2.40
Cr2O3	0.26	Cr	0.18
P2O5	0.17	P	0.07
Ru	0.27	Ru	0.27
Rh	0.08	Rh	0.08
PdO	0.15	Pd	0.14

Tabla 2 - Grados de desvitrificación obtenidos en los vidrios sin y con residuos simulados

Temp. (°C)	Tiempo (h)	Grado de desvitrificación (%) ; fases presentes ¹	
		SG7	SG7-10HWR
675	3	2 ; c	10 ; r,c,i
"	30	2 ; c	15 ; r,c,i
"	300	11 ; c	20 ; c,r,i
"	3000	65 ; q,c,?	52 ; q,c,r,i,?
725	3	5 ; c	18 ; c,r,i
"	30	11 ; c	26 ; c,i,r
"	300	60 ; q,c,?	45 ; c,q,r,i,?
"	3000	62 ; q,c,?	53 ; q,c,r,i,?
775	3	15 ; c	12 ; c,i,r
"	30	21 ; c	25 ; c,i,r
"	300	54 ; q,c,?	44 ; c,q,r,i,?
"	3000	53 ; q,c,?	43 ; q,c,r,i,?
825	3	18 ; c,?	17 ; c,i,r,?
"	30	22 ; c,?,q	20 ; c,i,r,q,?
"	300	40 ; q,c,?	29 ; c,q,r,i,?
"	3000	43 ; q,c,?	33 ; q,c,r,i,?

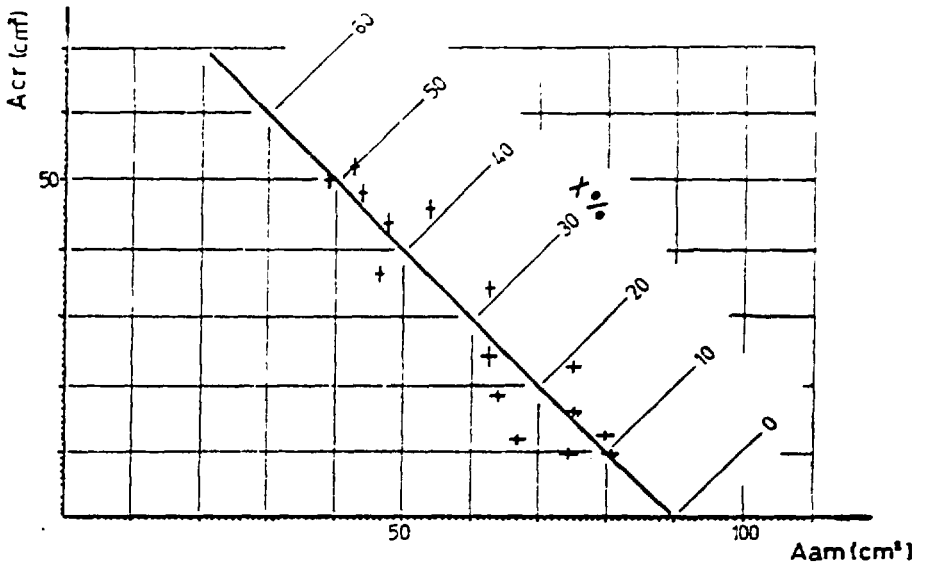
¹ Ordenadas de acuerdo a su abundancia relativa. c: cristobalita, q: cuarzo, r: residuos calcinados, i: interacción SG7-residuos, ?: no identificada.

Figura 1 -



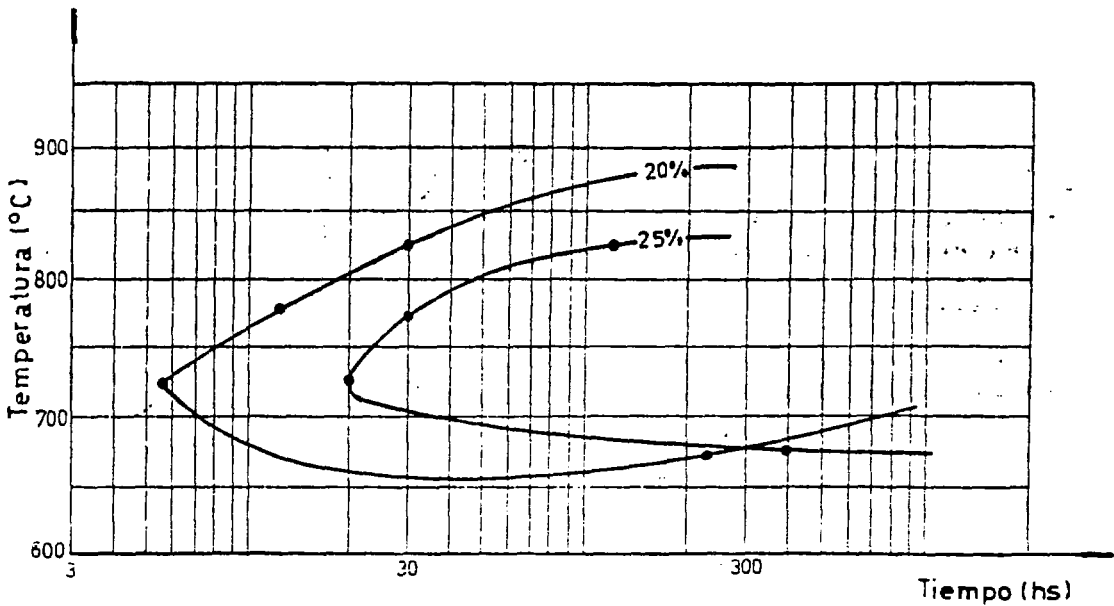
Espectro de Difracción de rayos X de una muestra de SG7-10HWR cristalizada.

Figura 2 -



Regresión lineal de Acr en Aam para la determinación de cristalinidad del SG7-10HWR, donde Acr y Aam son cantidades proporcionales a las fracciones cristalinas y amorfas respectivamente.

Figura 3 -



Curvas Tiempo - Temperatura - Transformación (TTT) para SG7-10HWR con 20% y 25% de fracción cristalina.