

NUCLEAR WASTE IMMOBILIZATION IN IRON PHOSPHATE GLASSES

*Garcia, D. A., Rodríguez, D. A., Menghini, J. E., Bevilacqua, A.
Grupo Materiales Nucleares, Centro Atómico Bariloche, CNEA
*(garciada@cab.cnea.gov.ar)

Iron-phosphate glasses have become important in the nuclear waste immobilization area because they have some advantages which respect to silicate-based glasses, such as a lower processing temperature and a higher nuclear waste load without losing chemical and mechanical properties.

Structure and chemical properties of iron-phosphate glasses are determined in terms of the main components, in this case, phosphate oxide along with the other oxides that are added to improve some of the characteristics of the glasses. For example, Iron oxide improves chemical durability, lead oxide lowers fusion temperature and sodium oxide reduces viscosity at high temperature.

In this work a study based on the composition-property relations was made. We used different techniques to characterize a series of iron-lead-phosphate glasses with uranium and aluminium oxide as simulated nuclear waste. We used the Arquimedes method to determine the bulk density, differential temperature analysis (DTA) to determine both glass transition temperature and crystallization temperature, dilatometric analysis to calculate the linear thermal expansion coefficient, chemical durability (MCC-1 test) and X-ray diffraction (XRD). We also applied some theoretic models to calculate activation energies associated with the glass transition temperature and crystallization processes.

INMOVILIZACIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS EN MATRICES VITREAS

*Garcia, D. A., Rodríguez, D. A., Menghini., Bevilacqua, A.
Grupo Materiales Nucleares, Centro Atómico Bariloche, CNEA
*(garcia@cab.cnea.gov.ar)

Introducción

Los vidrios basados en matrices de fosfato de hierro son de importancia en el área de inmovilización de residuos nucleares de alto contenido en óxidos de uranio. Los vidrios fosfatos ofrecen varias ventajas sobre los vidrios del tipo silicato, incluyendo una temperatura de procesamiento menor y una mayor solubilidad para algunos residuos (1).

Las propiedades químicas y estructurales de los vidrios fosfatos queda determinada por las concentraciones relativas de los principales óxidos, en este caso, P_2O_5 , junto con los óxidos que se agregan para mejorar alguna de las propiedades del vidrio, como Fe_2O_3 y PbO . El óxido de plomo se agrega principalmente para bajar tanto la temperatura de fusión como la viscosidad del fundido, mientras que el óxido de hierro mejora la durabilidad química de los vidrios y reduce la tendencia a cristalizar (2).

A escala atómica, la estructura de los vidrios fosfato consiste de una distribución de cadenas flexibles de tetrahedros de PO_4 con plomo, hierro y otros cationes metálicos localizados entre las cadenas y ligado químicamente a iones oxigenos no puente de tetrahedros PO_4 (3).

Objetivo

En este informe se presentan algunos de los resultados obtenidos en la caracterización de vidrios fosfatos desarrollados para la inmovilización de residuos. En este caso se utilizó como residuo el combustible placa tipo MTR, cuya composición se obtuvo simulando el quemado del mismo durante la operación del reactor RA-6 y posterior enfriado del combustible quemado y considerando una disolución isotópica. La composición, en porcentaje en peso, del residuo simulado es

| Óxido | % p/p |
|-----------|-------|
| MgO | 0,36 |
| Al_2O_3 | 37,82 |
| SiO_2 | 0,33 |
| Fe_2O_3 | 0,19 |
| U_3O_8 | 61,30 |
| Total | 100 |

Los ensayos de caracterización incluyen: Densidad hidrostática y geométrica, Análisis térmico diferencial, Dilatometría, Durabilidad química y Difracción de rayos X.

Procedimiento experimental

Los vidrios se prepararon fundiendo en aire los reactivos en crisoles de alumina a temperaturas de 1200 a 1300 °C. La colada de los mismos se realizó en moldes de acero inoxidable y las muestras obtenidas fueron recocidas a 550 °C durante 2 h.

La densidad de cada muestra se midió por el método de Arquímedes y también se determinó la densidad geométrica. La durabilidad química se evaluó a partir de la velocidad de disolución en agua destilada a 90 °C. Se prepararon probetas rectangulares de modo de poder medir la superficie de las mismas y la cantidad de agua utilizada en cada ensayo fue 10 veces el valor de dicha superficie. El peso de cada muestra se midió luego de 7, 14 y 28 días de lixiviación. La velocidad de disolución (R) se calculó a partir de la pérdida de peso de la probeta (ΔW), la superficie de la misma (A) y el tiempo de lixiviación (t) usando la ecuación

$$R = \Delta W / A \cdot t$$

Los coeficientes de expansión térmica (α), las temperaturas de transición vítrea (T_g) y las temperaturas de ablandamiento (T_s) se determinaron con un dilatómetro utilizando probetas rectangulares de 10 mm de longitud. Se realizaron ensayos a distintas velocidades de calentamiento para determinar la variación de T_g con dicha velocidad. Los datos obtenidos se analizaron mediante una ecuación tipo Arrhenius

$$\ln(v) = -E_g / RT_g + \text{cte}$$

en donde v es la velocidad de calentamiento (°C/min), T_g es la temperatura de transición vítrea (°C), E_g la energía de activación (J/mol) y R la constante de los gases (J/mol.°C).

Los ensayos de Análisis Térmico Diferencial (DTA) se realizaron en aire a distintas velocidades de calentamiento de modo de determinar la variación de la temperatura de cristalización con dicha velocidad. Los datos obtenidos fueron analizados utilizando la ecuación de Kissinger

$$\ln(v/T_c^2) = -E_c / RT_c + \text{cte}$$

en donde v es la velocidad de calentamiento (°C/min), T_c es la temperatura de cristalización (°C), E_c la energía de activación (J/mol) y R la constante de los gases (J/mol.°C).

Para las muestras que presentaron picos de cristalización (DTA), se realizaron tratamientos térmicos para determinar los compuestos formados. Las temperaturas de cristalización se obtuvieron de las curvas DTA de dichos vidrios. Las fases cristalinas se determinaron mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Resultados y discusión

La Tabla # 1 muestra las composiciones de los vidrios MTR fundidos a 1300 °C en aire junto con algunas de sus propiedades.

El vidrio MTR 7 presenta la mayor densidad dado el mayor porcentaje de Pb y Fe presentes, los cuales incrementan el entrecruzamiento de las cadenas en el vidrio. En cuanto a las relaciones molares (Fe+Pb)/P y O/P, son importantes para la durabilidad química de los vidrios fosfatos. El vidrio MTR 7 presenta las relaciones mas altas, lo cual esta en concordancia con los valores de lixiviación obtenidos.

El vidrio MTR 5 presenta una mejor durabilidad química que el vidrio MTR 4 debido al agregado de Pb en lugar de Na. Sin embargo, su elevada viscosidad a alta temperatura no permite una colada completa del mismo.

Los vidrios MTR 6, 7 y 8 tienen menor porcentaje de residuo, pero presentan una viscosidad mas baja a la temperatura de fusión, lo cual representa una ventaja para la colada de los vidrios.

La Tabla # 2 muestra las temperaturas de transición vítrea (T_g), las temperaturas de ablandamiento (T_s) y los coeficientes de expansión térmica lineal (α) de los vidrios MTR obtenidos a partir de las curvas de expansión térmica realizadas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El vidrio MTR 8 tiene la T_g mas alta, lo que indica una mayor tendencia a vitrificar.

A modo de ejemplo, la Figura # 1 muestra la expansión térmica del vidrio MTR 4 a 10 °C/min. El coeficiente de expansión térmica lineal se obtiene a partir de la pendiente del primer tramo lineal mientras que la temperatura de transición vítrea se determina como la intersección de las tangentes a los dos tramos rectilíneos. La temperatura de ablandamiento corresponde a la temperatura mas alta que presenta la curva.

La T_g varia con la velocidad de calentamiento según una dependencia tipo Arrhenius, como lo muestra la Figura # 2 para el vidrio MTR 6. La pendiente de la recta es proporcional a la energía de activación asociada al proceso.

La Figura # 3 muestra las curvas de calentamiento DTA de los vidrios MTR a 10 °C/min. En todos los casos se puede identificar la T_g como un cambio en la pendiente de la curva. El vidrio MTR 7 presenta picos de cristalización y de fusión. La cristalización esta relacionada al incremento de la relación molar O/P en este vidrio.

La Figura # 4 muestra las curvas DTA para el vidrio MTR 7 a distintas velocidades de calentamiento. La posición del pico de cristalización varia con dicha velocidad dado que el crecimiento cristalino es un fenómeno térmicamente activado. La posición del pico de fusión no depende de la velocidad de calentamiento ya que la temperatura de fusión es una propiedad intrínseca del material.

La dependencia de la temperatura de cristalización con dicha velocidad se puede analizar aplicando la ecuación de Kissinger, como lo muestra la Figura # 5 para el vidrio MTR 7. La pendiente de la recta es proporcional a la energía de activación asociada al proceso.

La Figura # 6 muestra el difractograma del vidrio MTR 7 original y luego de ser sometido a un tratamiento térmico. Del análisis de los picos de difracción surge que los principales compuestos formados son $\text{Fe}_2\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (pirofosfato de plomo y hierro) y $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (ortofosfato ferroso-ferrico). La presencia de estos compuestos esta relacionada a las altas proporciones de Fe y Pb en este vidrio.

Conclusiones

De los ensayos realizados se pueden deducir las siguientes consideraciones:

-El vidrio MTR 7 presenta la mejor durabilidad química, lo que podría explicarse por un menor porcentaje de residuo con respecto a los vidrios MTR 4 y 5, y por un porcentaje mayor de Fe_2O_3 con respecto a los vidrios MTR 6 y 8.

-Las relaciones molares O/P y $(\text{Fe} + \text{Pb})/\text{P}$ están relacionadas al entrecruzamiento de las cadenas de fosfato. Cuanto mas altas son estas relaciones, mas fuerte son las ligaduras. El aumento en la durabilidad química y el incremento en la densidad en el vidrio MTR 7 son consistentes con un mayor entrecruzamiento (4).

-El agregado de PbO mejora la viscosidad a la temperatura de fusión, lo que resulta beneficioso para la colada del vidrio. El vidrio MTR 7, que tiene el mayor porcentaje de PbO , se puede colar sin mayores dificultades a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, el lingote obtenido de este vidrio presentó facetas que podrían deberse a la menor proporción de fósforo presente en este vidrio. Esto indicaría que la proporción de óxido de fósforo debe ser de, por lo menos, un 60 % p/p.

-La proporción de residuo no puede ser superior al 30 % p/p, ya que la cantidad de aluminio y uranio que se incorporaría al vidrio aumentaría tanto la temperatura de fusión, la viscosidad del fundido a dicha temperatura y la corrosión del producto final por encima de los valores admisibles.

-El porcentaje de óxido de sodio no debe exceder el 10 % p/p porque la durabilidad química del vidrio disminuiría por debajo de los límites establecidos.

-Como se mencionó anteriormente, el agregado de Fe y Pb produce varios efectos beneficiosos. Sin embargo, esto también podría generar la formación de compuestos cristalinos que resulten perjudiciales para la durabilidad química del producto final, si estos tienen una menor resistencia a la disolución que la fase vítrea (4).

Tablas y Figuras

| Tabla # 1 | MTR 4 | MTR 5 | MTR 6 | MTR 7 | MTR 8 |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|
| | % p/p | | | | |
| P ₂ O ₅ | 60 | 60 | 60 | 40 | 60 |
| U ₃ O ₈ | 18,39 | 18,39 | 12,26 | 12,26 | 12,26 |
| Al ₂ O ₃ | 11,35 | 11,35 | 7,56 | 7,56 | 7,56 |
| MgO | 0,105 | 0,105 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| SiO ₂ | 0,098 | 0,098 | 0,065 | 0,07 | 0,07 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 9,64 | 4,64 |
| PbO | 0 | 5 | 15 | 30,4 | 15,4 |
| Na ₂ O | 10 | 5 | 5 | 0 | 0 |
| Carga de residuo, % p/p | 30 | 30 | 20 | 20 | 20 |
| Densidad hidrostática, g/cc | 2,94 | 3,24 | 3,82 | 3,93 | 3,40 |
| Densidad geométrica, g/cc | 2,68 | 3,1 | 3,13 | 3,53 | 3,22 |
| Relación molar (Fe+Pb)/P | 0,00089 | 0,027 | 0,080 | 0,455 | 0,150 |
| Relación molar O/P | 3,30 | 3,23 | 3,08 | 3,67 | 3,09 |
| Lixiviación (g/cm ² .d)x10 ⁴ 90 °C, V _{ol} /A _{rea} = 10 | | | | | |
| 7 días | 1,66 | 0,62 | 1,49 | 0,03 | 1,58 |
| 14 días | 2,34 | 0,91 | 1,62 | 0,03 | 1,66 |
| 28 días | 3,63 | - | 1,81 | 0,03 | 1,41 |

| Tabla # 2 | MTR 4 | MTR 5 | MTR 6 | MTR 7 | MTR 8 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| Temperatura de transición vítrea, °C | 494 | 538 | 491 | 522 | 547 |
| Temperatura de ablandamiento, °C | 522 | 561 | 521 | 546 | 588 |
| Coefficiente de expansión térmica lineal, °C ⁻¹ | 1,15E-05 | 3,69E-05 | 2,36E-05 | 1,98E-05 | 1,53E-05 |

Figura # 1: Expansión térmica del vidrio MTR 4.

T_g = Temperatura de transición vítrea

T_s = Temperatura de ablandamiento

= Coeficiente de expansión térmica lineal

v = Velocidad de calentamiento

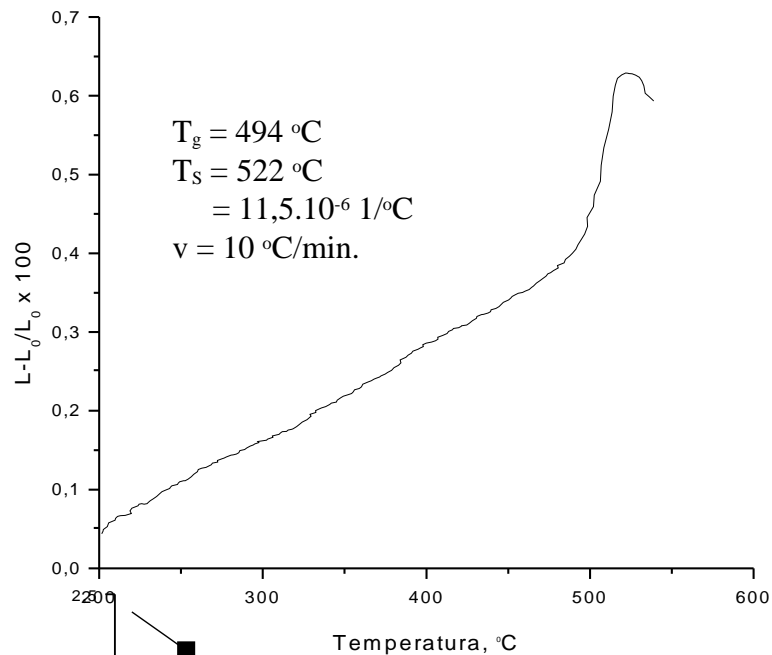


Figura # 2: Variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) del vidrio MTR 6 con la velocidad de calentamiento. La pendiente de la recta es proporcional a la energía de activación (E_g). Los valores de T_g se obtuvieron de las curvas de expansión térmica correspondientes.

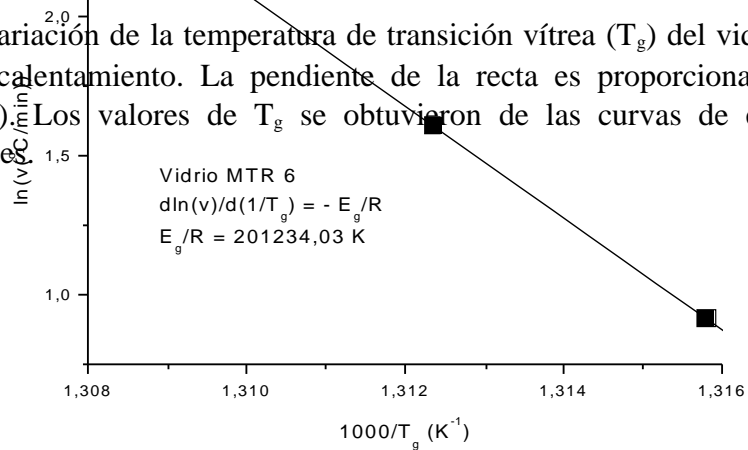


Figura # 3: Curvas de calentamiento DTA de los vidrios MTR realizadas a una velocidad de 10 °C/min.

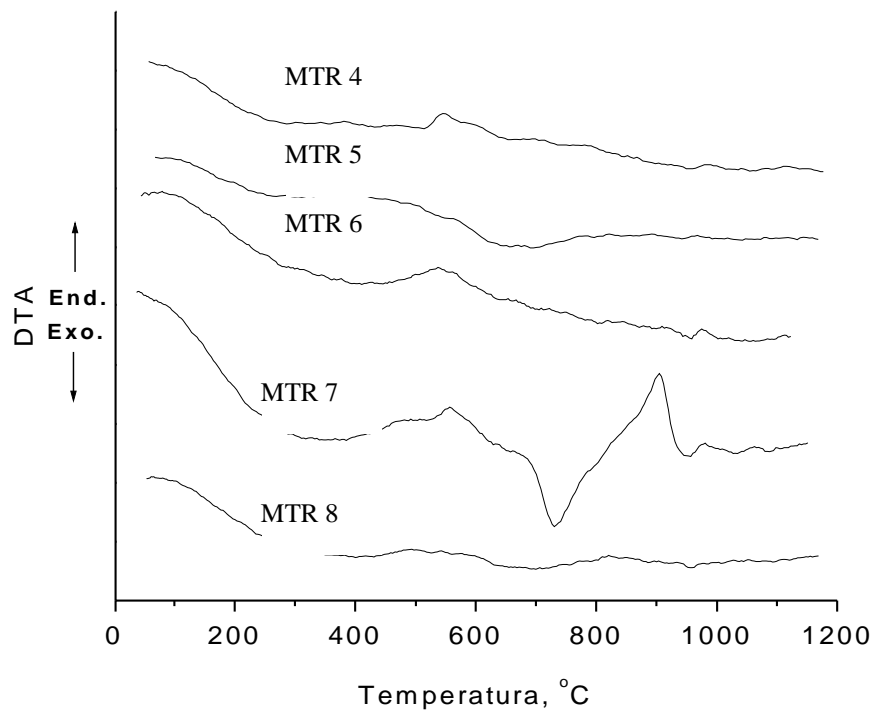


Figura # 4: Curvas DTA del vidrio MTR 7 a distintas velocidades de calentamiento

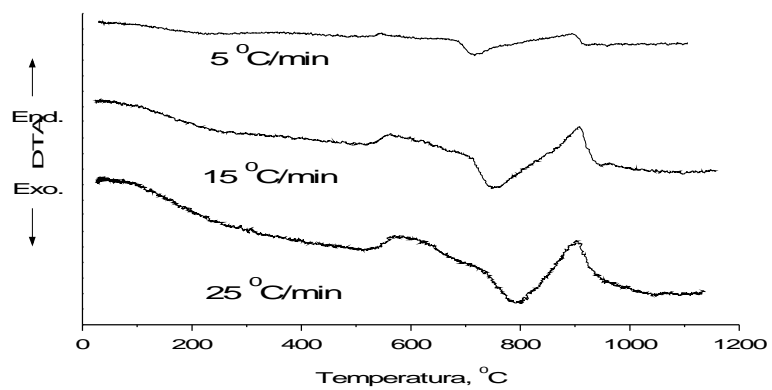


Figura # 5: Curva de Kissinger para el vidrio MTR 7 a velocidades de calentamiento de 5, 7, 10 y 15 °C/min.

v = Velocidad de calentamiento, °C/min

T_c = Temperatura de cristalización, K

E_c = Energía de activación

R = Constante de los gases

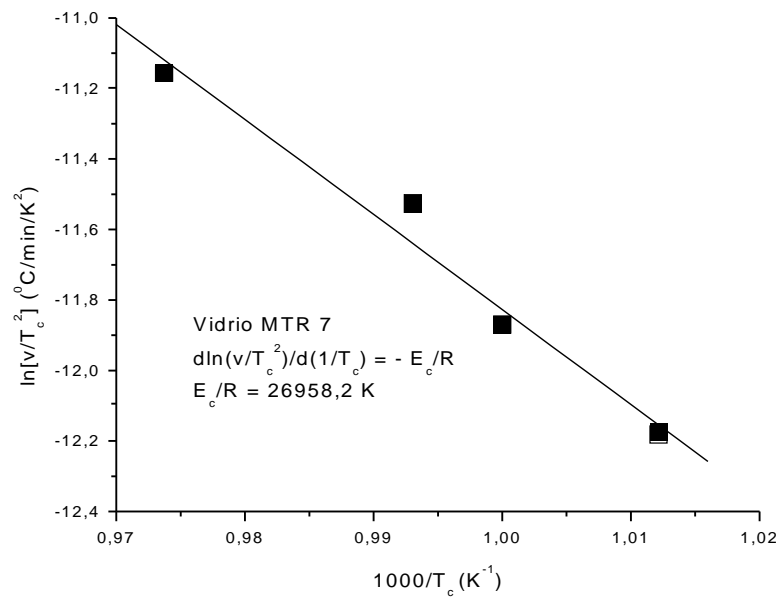
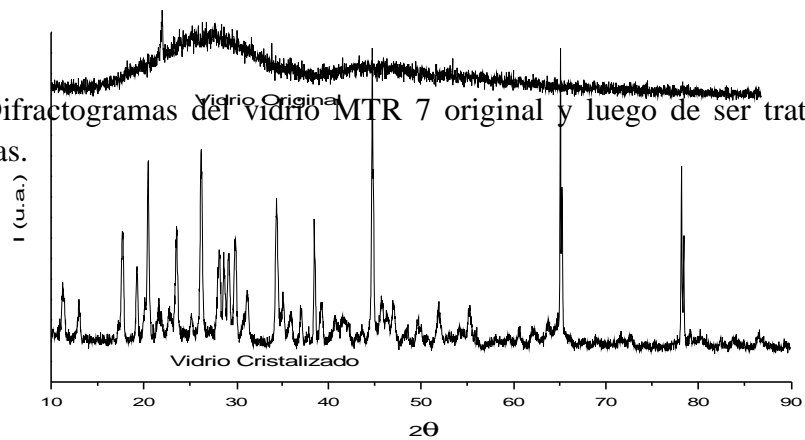


Figura # 6: Difractogramas del vidrio MTR 7 original y luego de ser tratado a 730 °C durante 70 horas.



Agradecimientos

Al Dr. Miguel O. Prado, Jefe del grupo Materiales Nucleares, por sus sugerencias y comentarios. A los técnicos M. Sanfilipo y A. Heredia por su colaboración en la realización de los diferentes ensayos.

Referencias

1. G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day. J. of Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 145.
2. C. S. Ray, X. Fang, M. Karabulut, G. K. Marasinghe, D. E. Day. J. of Non-Cryst. Solids 249 (1999) 1-16.
3. S. T. Reis, M. Karabulut, D. E. Day. J. of Nuclear Materials 304 (2002) 87-95.
4. A. Moguš-Milanković, A. Šantić, S.T. Reis, K. Furic, D.E. Day. J. of Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3246-3258.