

Fizikai Szemle

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT

A Matematikai és Természettudományi Értesítőt az Akadémia 1882-ben indította
A Matematikai és Fizikai Lapokat Eötvös Loránd 1891-ben alapította

LXI. évfolyam

5. szám

2011. május

URÁNTARTALMÚ BOROSZILIKÁT ÜVEGEK SZERKEZETVIZSGÁLATA DIFFRAKCIÓS ÉS RMC SZIMULÁCIÓS MÓDSZERREL

Fábián Margit
MTA SZFKI

A kérdés, hogy mi legyen a világszerte folyamatosan felhalmozódó radioaktív hulladék-készletekkel, óriási gondot jelent. Mostanra általánosan elfogadott műszaki megoldás az, hogy az atomhulladékot mélyen fekvő geológiai tárolóhelyeken eltemetik, vagyis elszigetelik a környezettől. Munkánk során radioaktív hulladékok tárolására alkalmas üvegösszetételt kerestünk, amely stabil, hosszú idejű tárolást tud biztosítani. Azt találtuk, hogy a több-komponensű boroszilikát üvegek alkalmasak a radioaktív magok stabil befogadására, így potenciális tárolóanyaggá válhatnak [1]. Előállításuk gazdaságos, fokozott óvatosság mellett nem igényel különleges előállítási feltételeket, nem oldódik savas, illetve lúgos közegben, jó termikus tulajdonságokkal rendelkezik.

Ahhoz, hogy egy több-komponensű üvegrendszerbe az UO_3 beépülését meg tudjuk határozni, ismerünk kell az egyszerűbb minták lehetséges szerkezetét. Ezért mintasorozatainkat szisztematikusan, egy-egy új komponenssel kibővítvé állítottuk elő. A két komponensű, egyszerű összetételekből kiindulva vizsgáltuk a három-, öt- és hatkomponensű üvegek szerkezetét. Először a B_2O_3 és SiO_2 alapoxidok szerkezetét modelleztük a fordított Monte Carlo (RMC) szimulációs módszerrel [2], hogy saját eredményekre tudjunk támaszkodni a bonyolultabb összetételek tanulmányozásakor. Még több és pontosabb információval gazdagodtunk a $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O}$ és $(75-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 5-15$ mol%) minták szerkezeti vizsgálata során. Mintáinknál ugyanazokat az előállítási feltételeket alkalmaztuk, ugyanazokat a mérési eljárásokat használtuk és hasonló módon történt a kiértékelés is, ami nagyban hozzájárult ahhoz, hogy megfelelően tudjuk összehasonlítani az eredményeket, illetve értelmezni a kapott lehetséges szerkezeteket.

Legfőbb célunk a különböző radioaktív hulladékok tárolására megfelelő üvegmatricát találni. Meghatározni

a maximálisan adalékolható UO_3 mennyiséget, vizsgálni az urán beépülését és az urán környezetét, valamint hatását az üveg stabilitására és a higroszkopikus tulajdonságaira.

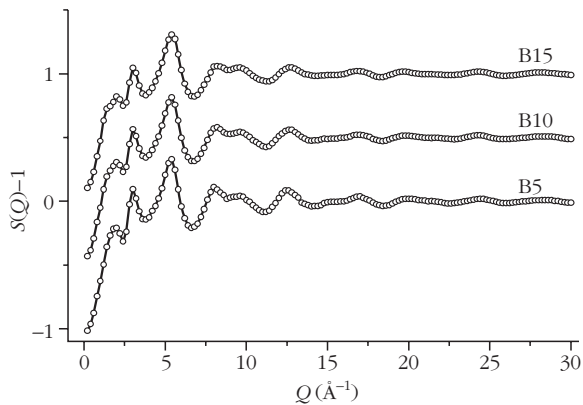
Az atomi szerkezet meghatározására neutron- és röntgendiffrakciós méréseket végeztünk, az adatok kiértékelésére a fordított Monte Carlo szimulációs módszert használtuk [2], amely az amorf rendszerek leírására széles körben alkalmazott eljárás. Azonban egy ilyen, sok különböző atomot tartalmazó rendszer nem megszokott az RMC modellezésnél. Ezek vizsgálata kihívást jelent, az eddigi tanulmányokat tekintve nincs jól bevált séma.

Mintaelőállítás, kísérleti háttér

Az üvegmintákat olvasztással állítottam elő, kiindulól anyagként minden esetben por oxid-keveréket használtam. Kiindulási anyagaink a SiO_2 , B_2O_3 , Na_2CO_3 , BaO , ZrO_2 és UO_3 voltak. A természetes bór nagy neutronabszorpciója miatt B-11 izotópban dúsított (99,6%) diborátot alkalmaztunk (Sigma-Aldrich Co.).

Az olvasztásra magas hőmérsékletű (1600 °C-ig fűthető) KOII típusú elektromos fűtésű kályhát használtam, 1350–1450 °C hőmérséklet-tartományban. Az olvasztást platinatégelyben végeztem, az olvadék homogenitását cseppellenőrzéssel figyeltem. Természetes uránt használtunk, ami radioaktív. Mintáink aktivitása ugyan kicsi, körülbelül 2,7 kBq/g, de fokozott figyelmet igényeltek.

Jelen cikkben a mátrixüveg és az U-tartalmú mintasorozatokra kapott eredményeket mutatom be: a $(65-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2$ (SiB(5–10–15)NaBaZrO rövidítést, illetve B5, B10, B15 jelölést) és a $70\text{s}\%[(65-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2] + 30\text{s}\%\text{UO}_3$



1. ábra. A B5, B10, B15 üvegszerkezet kísérleti és RMC szimulációval illesztett neutrondiffrakciós szerkezeti függvényei. Az üres karika a kísérleti görbét jelzi, míg a fekete vonal az RMC-t.

(SiB(5–10–15)NaBaZrUO rövidítést, illetve a UB5, UB10, UB15 jelölést alkalmazom a továbbiakban), ahol mindkét esetben $x = 5, 10, 15$ mol%. A diffrakciós méréseket minden esetben por mintán végeztem, ehhez a tömbi amorf mintát achátmoszáron porítottam.

A vizsgált több-komponensű mintáink könnyű és nehéz atomokat egyaránt tartalmaznak, ezért indokoltak voltak a neutron- és röntgendiffrakciós mérések. A könnyű atomok környezetére (B, O, Si) a neutrondiffrakció ad pontosabb szerkezeti információt, míg a nehéz atomokra (Ba, Zr, U) a röntgendiffrakciós mérésből nyerhetünk több információt. A neutrondiffrakciós méréseket a Budapesti 10 MW Kutatóreaktornál működő PSD elnevezésű [3] neutron-diffraktométeren végeztem. A mintán szóródó monokromatikus neutronhullámhossza $\lambda_0 = 1,068$ Å volt. A teljes szórási spektrumot $Q = 0,45\text{--}9,8$ Å⁻¹ tartományban mértem, ahol $Q = 4\pi\sin\Theta/\lambda$, Θ a Bragg-szög, λ a hullámhossz. Mintáink egy részét megmértem a Los Alamos-i impulzus-neutronforrásnál működő NPDF berendezésen is [4]. A repülési idő technikánál a hullámhosszat változtatjuk a detektorok állandó szöghelyezete mellett. Ezek a mérések lehetővé teszik a mérési tartomány kiterjesztését nagy Q -tartományig, jellemzően $30\text{--}50$ Å⁻¹-ig. Ennek előnye, hogy a valós r -térben a $g(r)$ atomi párkorrelációs függvények számításánál jó felbontást kapunk ($\Delta r = 2\pi/Q_{\max}$)¹. A budapesti PSD és a Los Alamos-i NPDF mérések adatainak összeillesztésével kiszámoltuk az $S(Q)$ szerkezeti függvényt.²

A röntgendiffrakciós méréseket a hamburgi Desy-zinkrotronnál működő BW5 röntgen-diffraktométeren végeztem [5], ahol a monokromatikus hullám-

hossz $\lambda_0 = 0,113$ Å volt, 109,5 keV energián. Valamennyi mintát a $Q = 0,5\text{--}25$ Å⁻¹ szórási tartományban mértük. Az adatok feldolgozásánál figyelembe vettük a háttér- és abszorpciós korrekciókat. A két fajta diffrakciós mérés együttes kiértékelését az RMC szimulációs programba történő beépítéssel végeztük.

Kísérleti eredmények és következtetések

SiB(5–10–15)NaBaZrO üvegek

Több-komponensű minták esetén az egyes atompárokat jellemző $g_{ij}(r)$ parciális szerkezeti függvények³ meghatározásához a fordított Monte Carlo (RMC) módszert használjuk, amely rendezetlen kondenzált rendszerek diffrakciós spektrumainak értelmezésére széles körben alkalmazott eljárás [2, 6]. Az RMC szimuláció során részecskéket mozgatunk egy szimulációs cellában, véletlenszerűen és időtől függetlenül úgy, hogy a rendszer jellemzőiből számolt szerkezeti függvény a kísérleti diffrakciós adatokkal a lehető legjobban egyezzen. A dobozban lévő részecskék háromdimenziós koordináta-rendszerben való elhelyezkedéseinek összességét tekintjük a részecskekonfigurációnak. Szimulációs dobozunk minden esetben 5000 atomot tartalmazott. A szimulációs program felépítéséhez felhasználtuk a korábban lefuttatott egyszerűbb összetételű minták eredményeit [7–9]. A jó illeszkedés eléréseért kényszereket alkalmaztunk, az atomi távolságok megkötése mellett koordinációs kényszereket, ezen adatok ismerete előző munkáink eredménye [8, 9]. Az 1. ábra az RMC modellezéssel illesztett neutrondiffrakciós szerkezeti függvényeket mutatja be a B5, B10, B15 mátrixüvegekre.

Az RMC program által generált szerkezeti függvények mindhárom minta esetén jó egyezést mutatnak a kísérleti spektrumokkal, ugyanakkor azt is megfigyelhetjük, hogy a minták szerkezeti függvényei hasonló jellegűek. Az RMC szimulációs módszerrel meghatároztuk az atompárok parciális eloszlásfüggvényeit és a koordinációs számeloszlásokat.⁴ Az alapszerkezetet felépítő Si és B üvegalakító atomok környezetére vonatkozóan a 2. ábra a Si-O és B-O atomi parciális párkorrelációs eloszlásfüggvényeket és a koordinációs számeloszlást mutatja be.

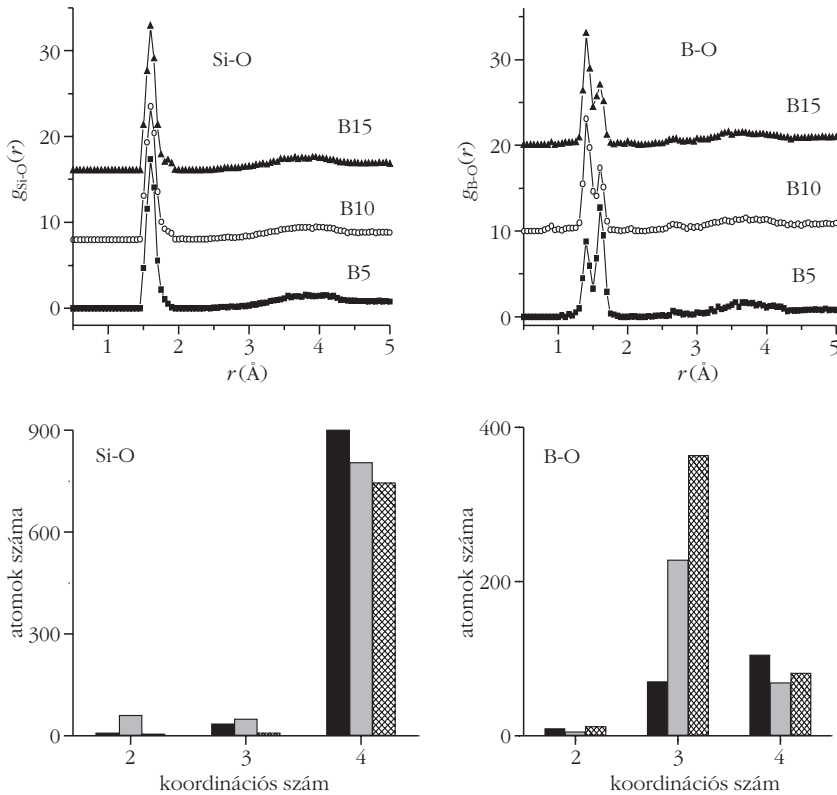
Az $r_{\text{Si-O}} = 1,60 \pm 0,01$ Å távolságra, valamint a koordinációs számokra kapott 3,9; 3,7; 3,9 értékek a SiO₄ tetraéderez kialakulásának valószínűségét mutatják, amit alátámaszt a Si-Si stabilan kialakuló 3,0 Å távolsága is. Ezek az értékek az előzőleg vizsgált amorf SiO₂ és 70SiO₂·30Na₂O munkáink eredményével teljes összhangban vannak [8]. A B-O elsőszomszéd-távolságra kapott két érték közül az egyik, az eddig ismert $1,40 \pm 0,01$ Å távolságnak felel meg, a második

¹ Nemkristályos, azaz amorf (üveg) állapotú anyagok szerkezetének jellemzése a $g(r)$ atomi párkorrelációs függvényt használjuk, ami megadja annak valószínűségét, hogy az $r = 0$ helyen lévő atomtól r távolságban lévő másik atom milyen valószínűséggel fordul elő. Mivel izotrop rendszerekről van szó, r skaláris mennyiség. Az alkalmazott formalizmust részletesen leírtuk több cikkünkben [9].

² Az $S(Q)$ szerkezeti függvény a szórt intenzitáseloszlásból számolt koherens, rugalmas szórás normált alakja, figyelembe véve a háttér, abszorpció és az adott mérőberendezésre jellemző egyéb korrekciós tényezőket.

³ A $g_{ij}(r)$ parciális párkorrelációs függvény megmutatja, hogy egy i típusú részecskétől r távolságban a j típusú részecskék lokális sűrűsége hogyan aránylik az j típusú részecskék átlagos sűrűségéhez.

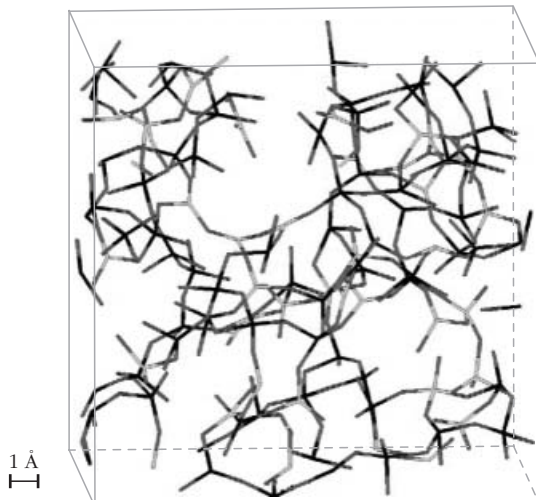
⁴ A K_{S_z} koordinációs szám megadja, hogy egy i típusú atomot átlagosan hány j típusú atom vesz körül egy megadott távolságtartományban.



2. ábra. A Si-O és B-O parciális párkorrelációs függvények és koordinációszám-eloszlások RMC modellezéssel számolva a B5 (fekete), B10 (szürke) és B15 (rácsos) sorozatra.

1,60±0,01 Å távolság pedig új eredményként jelenik meg, amelyre irodalmi utalást nem találtunk. A B-atom 3,5; 3,1; 3,15 koordinációs számait meghatározva és eloszlásukat figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy trigonális BO_3 (^{13}B) és tetraéderez BO_4 (^{14}B) egységek kialakulásaira van lehetőség. A második $r_{B-O} = 1,60$ Å csúcs értéke pontosan megegyezik az $r_{Si-O} = 1,60$ Å távolsággal, ez alapján azt mondhatjuk, hogy négyes koordinált BO_4 és SiO_4 szerkezeti egységek kapcsolódnak össze. Az első 1,40 Å csúcsot feltehetően a ^{13}B koordinációjú B egységek, míg a máso-

3. ábra. A B15 minta szerkezeti ábrázolása: a Si-B-O kötések megjelenítve, ahol a Si (fekete), B (világos szürke) és O (sötét szürke).

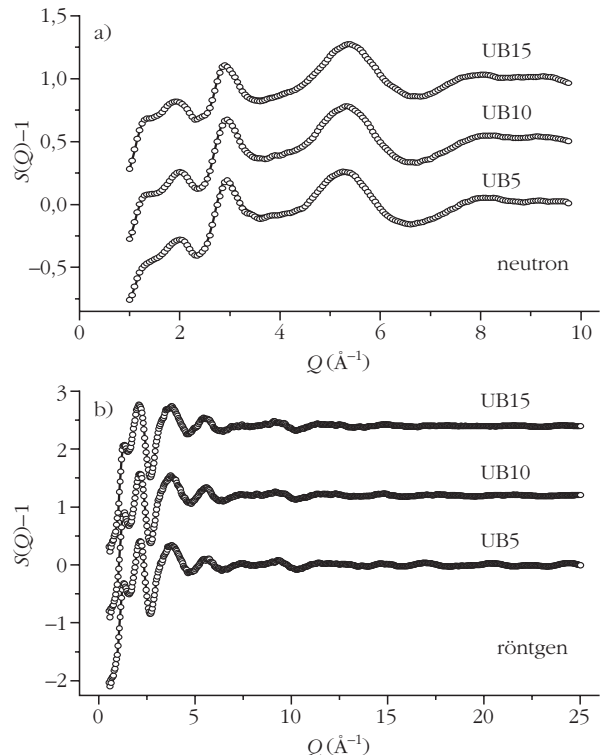


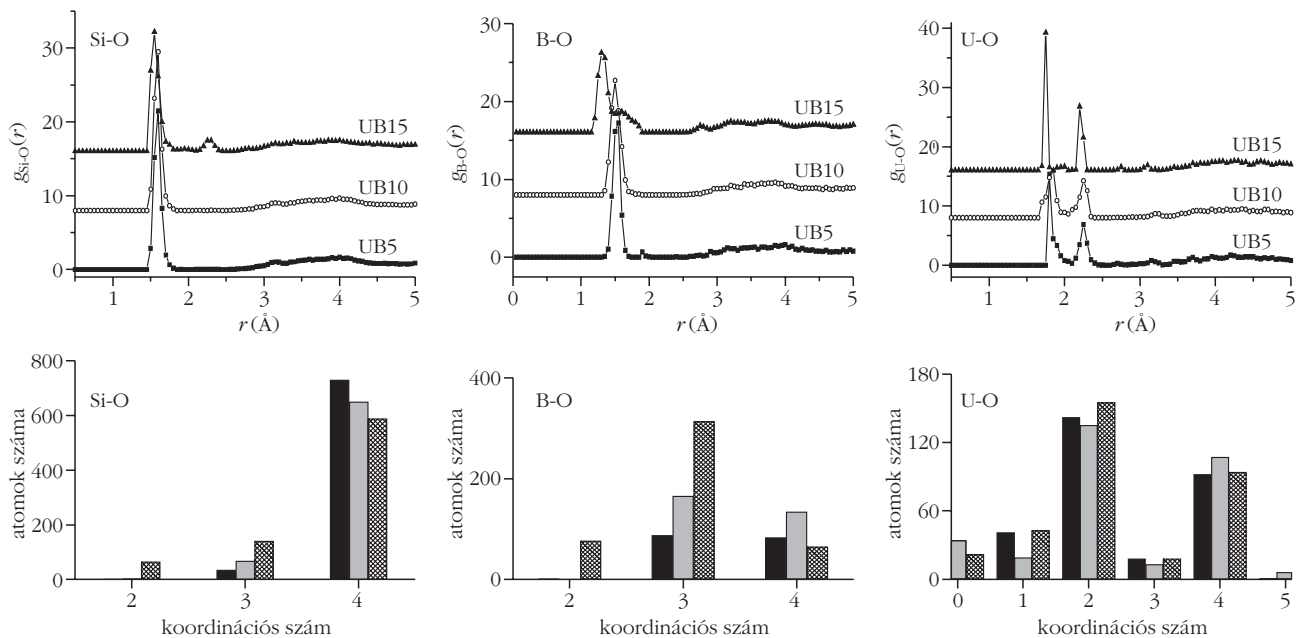
dik 1,60 Å csúcsot vegyesen ^{13}B és ^{14}B egységek alkotják. Ebből arra következtetünk, hogy a szerkezet felépítésében kevert állapot jelenik meg, ahol a szerkezetépítő egységek a $^{13}B-O$ - ^{14}Si és $^{14}B-O$ - ^{14}Si vegyes láncot alkotják. A szerkezeti egységek egymáshoz való kapcsolódása látható a 3. ábrán, mindezt – az ábrázoló program korlátai miatt – 500 atomra vonatkoztatva. A SiO_4 tetraéderez egységek kialakulása mellett megfigyelhető a trigonális BO_3 -ra és a tetraéderez BO_4 -re jellemző egységek kialakulása, az így kialakuló üregek biztosítják a nagy radioaktív magok stabil beépülését.

SiB(5–10–15)NaBaZrUO üvegek

A fent bemutatott mátrixüveg szerkezete az uránoxidral bővül. Fontos megjegyezni, hogy az uránt tartalmazó mintasorozatunk közül egy mintánk sem volt higroszkópos, mint ahogy a mátrixsorozatunk mintái sem. Jóllehet, az előállításukat követően exikátorban tároljuk, de több hónapnyi (most már évnyi) idő elteltével sem mutattak higroszkópos jeleget. Mintánkat félévente neutrondiffrakciós méréssel ellenőriz-

4. ábra. Az UB5, UB10, UB15 minták neutron- és röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei, RMC illesztést vonal, a kísérleti görbét karika jelöli.





5. ábra. Parciális párkorrelációs függvények és a koordinációs szám-eloszlások az UB5 (fekete), UB10 (szürke) és az UB15 (rácsos) sorozatra.

zük, minden eddigi esetben amorf jellegű spektrumot kaptunk; nem kristályosodnak át, ez stabil szerkezetre utal. Az urános sorozat mintáit a PSD neutron-diffraktométeren ($\lambda_0 = 1,068 \text{ \AA}$) és a BW5 röntgen-diffraktométeren ($\lambda_0 = 0,113 \text{ \AA}$) mértem meg. Az urán radioaktivitása miatt adminisztrációs akadályokba ütköztünk, ezért ezt a sorozatot nem sikerült kiterjesztett Q -tartományon, az NPDF berendezésen megmérni. Az adatok feldolgozására ez esetben is az RMC szimulációs programot használtam.

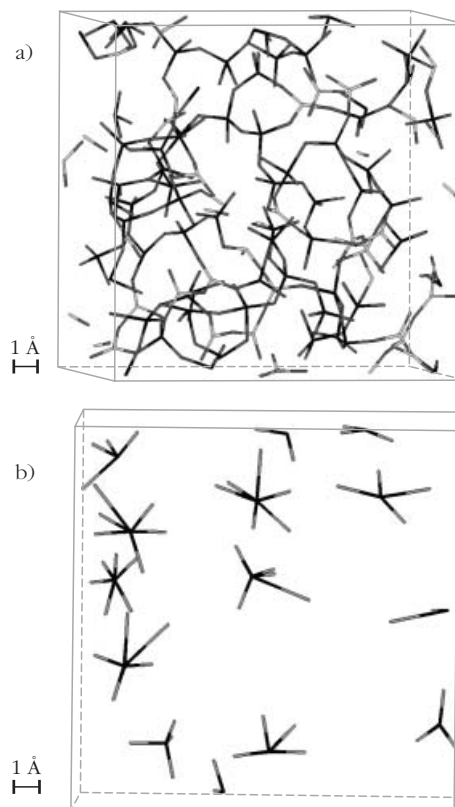
A 4. ábrán a neutron- és röntgendiffrakciós szerkezeti függvények illesztését mutatom be az UB5, UB10, UB15 sorozatra.

Ha ezeket a neutrodiffrakciós szerkezeti függvényeket összevetjük a korábban tanulmányozott mátrixsorozat szerkezeti függvényeivel az azonos Q -tartományon, hasonlóság figyelhető meg a két sorozat között. Ez arra utal, hogy az UO_3 bevitelével az üvegszerkezet lényeges elemei nem változnak.

Az RMC programot a mátrixsorozatnál kapott eredmények segítségével építettem fel, a mindkét mintasorozatnál jelenlevő parciális párkorrelációs függvények hasonló karakterisztikát adnak és hibán belül azonos értéknél alakítják ki a csúcsokat. A Si-O ($1,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$) és a B-O ($1,35/1,55 \pm 0,1 \text{ \AA}$) elsőszomszéd-távolságok nagyon jó egyezést mutatnak a mátrixüvegnél kapott eredményekkel, ami azt bizonyítja, hogy a megismert alapszerkezet nem változik az UO_3 bevitelével. Az 5. ábra a parciális párkorrelációs függvényeket mutatja be a három mintára. Mindhárom minta esetén az U-O parciális függvényre nagyon élesen felhasadó két csúcsozt kapunk; egy kisebb távolságnál kialakuló nagyobb intenzitású maximum $1,8; 1,84; 1,75 \pm 0,1 \text{ \AA}$ értékeknél, míg a második csúcs magasabb értéknél kisebb intenzitással alakul ki, de mindhárom minta esetén hibán belül azonos távolságnál, $2,24; 2,24; 2,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$, az UB5, UB10, UB15 sor-

rendnek megfelelően. Irodalmi adatok alapján kristályos anyagokban uranil ion $[\text{UO}_2]^{2+}$ formálódik U-O_{axiális} $1,8 \text{ \AA}$ távolsággal, ami jó egyezést mutat eredményünkkel. A második csúcs igen stabil és szimmetrikus, ami megfeleltethető az uranil ion U-O_{ekvatoriális} távolságának, jellegzetesen $2,2\text{--}2,24 \text{ \AA}$ értékeknél. Az

6. ábra. a) Az UB10 minta Si-B-O atomok szerkezeti ábrázolása; ahol a Si (fekete), B (világos szürke) és O (sötét szürke). b) Az U-atom környezete az UB10 mintára, ahol az U (fekete) és az O (szürke).



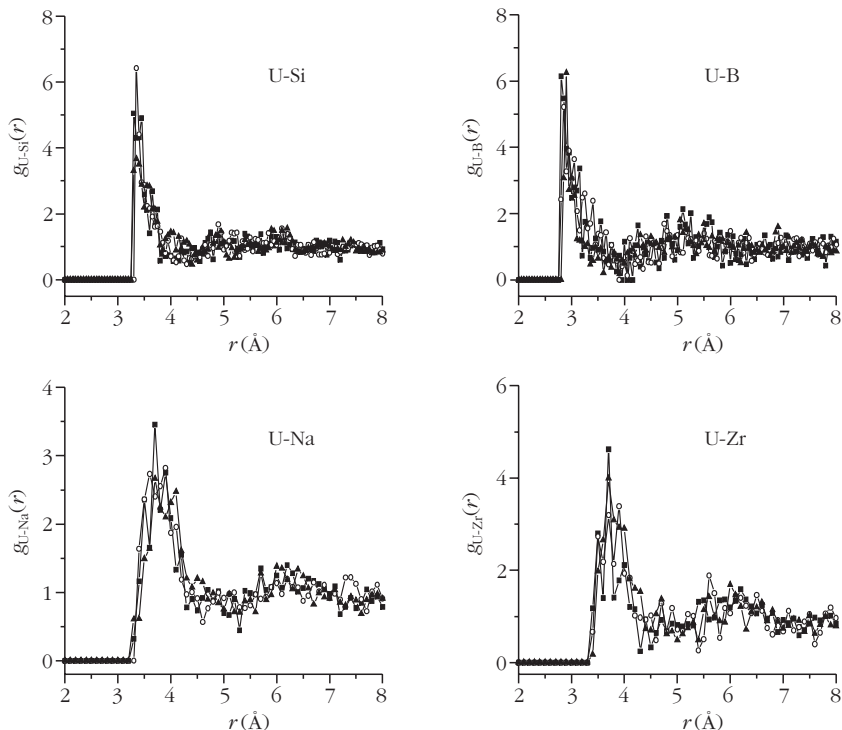
RMC-vel számolt átlagos koordinációs számokra: $K.Sz_{Si-O} = 3,95; 3,90; 3,64$; a $K.Sz_{B-O} = 3,47; 3,45; 3,1$ értékeket kapunk, ami igen jól egyezik a mátrixüvegnél kapott Si-, B-atomok koordináltságával. Ezen értékekből azt a következtetést vonjuk le, hogy az urántartalmú üvegek alapszerkezetét is ^{13}B és ^{14}B koordinációjú B-atomok vegyes trigonális és tetraéderez $^{13}B-O-Si$ és $^{14}B-O-Si$ környezetek alkotják (6.a ábra).

Az uránatom környezetére a koordinációs számokból következtethetünk. A $K.Sz_{U-O} = 5,39; 5,55; 4,93$ értékeket kaptuk. Irodalmi adatok alapján azt tudjuk, hogy az U(VI), U(V) és U(IV) koordináltsággal vesz részt vegyületeiben, a kapott eredményeink egyezők az irodalmi adatokkal (6.b ábra). Azt mondhatjuk, hogy a rövidebb 1,84 Å távolságnál az U-atom kettő O-atomot koordinál axiális pozícióban, a magasabb értéknél kialakuló 2,24 Å távolságban három, többségben négy oxigénatomot von magához az ekvatoriális pozíció kialakításáért.

Mindhárom minta esetén erős korreláció figyelhető meg az U-atom és a Si, B üvegalkotó, a Na módosító és a Zr stabilizáló atomok között meglepően alacsony értékeknél, jellegzetesen 2,85–3,7 Å távolságoknál. A 7. ábrán a másodsomszéd-távolságoknál formálódó U-Si, U-B, U-Na és az U-Zr parciális atomi párkorrelációs függvényeket láthatjuk.

Összefoglalás

Sikerült előállítani olyan több-komponensű mátrixüveget, amely alkalmas lehet a radioaktív magok stabil befogadására. Meghatároztuk az 5-komponensű mátrixüveg szerkezetét jellemző legfontosabb atomi elsőszomszéd-távolságokat és a koordinációs szám-eloszlásokat. Megállapítottuk, hogy a mátrixüveg szerkezeti felépítésében elsősorban a tetraéderez koordináltságú $(SiO_4)^{4-}$ egységek játszanak fontos szerepet, míg a bór 3-as és 4-es koordináltságú oxigénkörnyezetekben helyezkedik el. A bór egy része beépül a Si-alapú hálószerkezetbe és $^{13}B-O-^{14}Si$, illetve $^{14}B-O-^{14}Si$ vegyes láncok alakulnak ki. Előállítottuk és vizsgáltuk a 6-komponensű urántartalmú üvegsorozatot, amely az eddig ismert legnagyobb mennyiségben képes UO_3 -t befogadni. A neutron- és röntgendiffrakciós mérések kiértékelése során azt kapjuk, hogy nagyon stabil, amorf rendszer jön létre. Az urántartalmú minták alapszerkezetének felépítését tetraéderez SiO_4 egységek és vegyes trigonális BO_3 és tetraéderez BO_4 egységek teszik lehetővé; a vegyes láncszerű váz kialakulása biztosítja az U-atom beépülését.



7. ábra. Éles másodsomszéd-távolságokat kapunk az U-atom és az üvegalkotó (Si, B), a módosító (Na) és a stabilizáló (Zr) atomok között az UB5 (kocka), UB10 (karika) és az UB15 (háromszög) mintasorozatra.

Az üveg alapszerkezete nem változik az U-atom bevitelével. Az U-O atomi parciális korrelációs függvény két elsőszomszéd-távolságnál mutat éles eloszlást. A karakterisztikus másodsomszéd-távolságok kialakulása nagyfokú szerkezeti stabilitásra utalnak, ahol az U-atom O-atomon keresztül kapcsolódik közvetlenül az üvegeképző, módosító és stabilizáló Si-, B-, Na-, Zr-atomokhoz. Az U-atom átlagosan 5,6 O-atomot koordinál. Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy az U az alapszerkezetbe épül be és vesz részt a szerkezetfelépítésben, így stabilizálva a rendszert. Vizsgálataink alapján feltételezhető, hogy a boroszilikát üvegek a bemutatott összetétellel radioaktív hulladékok potenciális tárolóanyagaként használhatók, jelentős gazdasági és környezeti megoldásokat kínálva a nagy aktivitású radioaktív hulladékok biztonságos tárolására.

Irodalom

- Chun K. S., Kim S. S., Kang C. H., *Journal of Nuclear Materials* 298 (2001) 150.
- McGreevy R. L., Pusztai L., *Mol. Simul.* 1 (1988) 359.
- Sváb E., Mészáros Gy., Deák F., *Materials Science Forum* 228 (1996) 247.
- Proffen Th., Billinge S. J. L., Egami T., Louca D., *Zeitschrift für Kristallographie* 18 (2003) 132.
- Poulsen H., Neufeld J., Neumann H. B., Schneider J. R., Zeidler M. D., *J. Non-Cryst. Solids* 188 (1995) 63.
- <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC/downloads>;
<http://www.szfi.hu/~nphys/rmc+/opening.html>
- Fábián M., Sváb E., Mészáros Gy., Kőszegi L., Temleitner L., Veress E., *Zeitschrift für Kristallographie Suppl.* 23 (2006) 461.
- Fábián M., Jávári P., Sváb E., Mészáros Gy., Proffen T., Veress E., *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 335209.
- Fábián M., Sváb E., Proffen Th., Veress E., *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 441.