

Urán-oxid-tartalmú üvegek kémiai stabilitása

Chemical Durability of Uranium Oxide Containing Glasses

Bitay Enikő,¹ Kacsó Irén,² Veress Erzsébet³

¹ Sapiientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Marosvásárhelyi Kar, Marosvásárhely, Románia, ebitay@ms.sapiientia.ro

² Izotóp és Molekuláris Technológiai Kutatóintézet (INCDTIM), Kolozsvár, Románia, iren.kacso@gmail.com

³ Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, Románia, veresserzsebet@gmail.com

Összefoglalás

Nagy aktivitású nukleáris hulladék (HLW) hosszú távú tárolására alkalmas ZrO₂-adalékolt Na-Ba-boroszilikát-üvegek korrózióval szembeni ellenállását vizsgáltuk különböző közegekben. Azonos B₂O₃-tartalom mellett a ZrO₂-adalék növelése a vizsgált üvegrendszer hidrolitikus stabilitását jelentősen növeli. A hatás 5 mol % ZrO₂-tartalomnál a legnagyobb, a ZrO₂-tartalom további növelése lényegesen emeli az üvegek kristályosodási hajlamát. Zr-tartalmú nukleáris hulladékok üvegbe tárolásakor figyelembe kell venni, hogy 1M HCl oldatban a ZrO₂-adalékolt boroszilikát üvegek korrózióállósága csökken. Kis (1 mol %) ZrO₂-tartalom mellett csökkent korrózióállóságot tapasztalhattunk 1M Na₂CO₃-oldatban is. Szintetikus tengervízben a ZrO₂-adalék hatása elhanyagolható volt. Az UO₃-üvegrácsba való beépülése a hidrolitikus stabilitást jelentősen növeli.

Kulcsszavak: boroszilikát-üvegek, HLW hosszú távú tárolás, korrózióállóság.

Abstract

ZrO₂ doped Na-Ba-borosilicate glasses suitable as matrix materials for HLW immobilization were synthesized and corrosion behavior was investigated in different aqueous media. Hydrolytic stability is increased with the doping level until 5 mol%; above this value the glass vitrification tendency is strongly intensified. Unexpectedly, ZrO₂ doping diminished the corrosion stability in 1M HCl solution, and low ZrO₂ content showed a low corrosion resistance in 1M Na₂CO₃ solution also. Doping effect was negligible in case of synthetic seawater. The glass structure is significantly stabilized by the integration of the 30% UO₃ added

Keywords: borosilicate glasses, HLW immobilization, corrosion stability.

1. Bevezető

Az uránüveg, uránium-oxiddal (UO₂, UO₃ vagy U₃O₈) adalékolt oxidüveg piaci megjelenése az 1830-as években történt. Az üvegolvadékhoz kis mennyiségben adott uránium-oxid eleinte csupán színező adalék volt változatos színű, UV sugárzás hatására élénkzölden fluoreszkáló, egyedi üveg ékszerek, dísz tárgyak és étkezési edények (poharak, palackok) előállításakor (1. ábra), finomkerámia edények, dísz tárgyak zománcában. [1, 2]

Az UV-fluoreszcencia által biztosított kiváló esztétikai hatás adta az 1920–25-ös években

az időtálló, urán-oxid-adalékolt ragyogó fehér fogászati porcelánok kifejlesztésének ötletét (maximális urániumtartalmuk 1960 után 0,05% lehetett, ma már nem használatosak) [3–5].

Az 1930-as évektől a kis mennyiségű uránium-oxid-tartalomnak a szilikátüvegek hidrolitikus stabilitását, illetve a pH-szenzitív membránüvegek elektromos vezetőképességét növelő szerepe miatt az uránüvegek megjelentek az ionszelektív (elsősorban a pH-szenzitív) üvegelektrod-gyártásban, lehetővé téve az első, hosszú élettartamú ipari üvegelektrodok és az in



1. ábra. Szintetikus (üveg) radioaktív ékkövek. Fotó: R. Weldon [2]

vivo mérésekre is alkalmas orvosi biológiai mikroelektrodok előállítását [6–9].

1945-öt követően az atomenergia-ipar fejlődése, a radioaktív anyagok egyéb ipari, mezőgazdasági és gyógyászati felhasználási körének gyorsuló bővülése, nem utolsósorban pedig a nukleáris fegyverkezés növekedő mértéke felvetette, majd akuttá tette a keletkező nukleáris hulladék hosszú távú tárolásának kérdését. Jelenleg a Synroc típusú vegyes oxidok mellett a boroszilikát és Fe-alumínofoszfát üvegek számítanak az elsősorban urán és/vagy plutóniumot, illetve bomlástermékeiket tartalmazó nagy aktivitású radioaktív hulladék (High Level Waste, HLW) környezeti szempontból biztonságos beágyazására legalkalmasabb HLW-tárolóanyagának [10, 11].

Már az uránüvegek első alkalmazásai esetében fontos követelmény volt az üveg nagy hidrolitikus stabilitása. Idevonatkozó adatok szerint ugyanis az uránüvegből készült poharakból például deionizált vízben átlagosan 0,052 (max. 0,63) $\mu\text{g/L}$ U oldódik ki, híg ecetsavban 5,9 (max. 30,1) $\mu\text{g/L}$, a vizsgált étkezési kerámiaedények urántartalmú zománccából kioldódó U maximális értéke pedig 300 000 $\mu\text{g/L}$ [12].

Érthető tehát, hogy az 1970-es évek után az uránvegyületek kereskedelmi jelentőségű polgári alkalmazásai az uránium radioaktív sugárzásának potenciális egészségkárosító hatása miatt egyre inkább visszaszorultak. Az uránüvegek stabilitásának vizsgálata azonban ma talán még nagyobb jelentőségű, hiszen az atomenergia-iparból és az atomfegyverek megsemmisítéséből egyre több, hosszú távra elszigetelendő, eltárolandó HLW származik.

1.1. Urán-oxid-tartalmú HLW-tároló üvegtípusok

Az első generációs HLW-tárolóüvegek gyakorlati szempontból legfontosabb jellemzői az adott körülmények közötti üvegtípusok tartományuk,

korrozíós viselkedésük, termikus stabilitásuk, devitrifikációs hajlamuk, mechanikai teljesítményük, sugárállóságuk. Figyelembe kell venni ugyanakkor a gazdasági szempontokat (a felmerülő költségeket) is.

1.1.1. Boroszilikátüvegek [13–15]

Az előbbi szempontok szerint máig a boroszilikátüvegek a legjobb nukleáris tárolóanyagok. Alapösszetételük általában Na-boroszilikát. További rácsképző és rácsmódosító oxidok (Al_2O_3 , Li_2O , CaO , BaO , ZnO , ZrO_2 stb.) adagolásával összetételük könnyen módosítható, tulajdonságaik optimalizálása viszonylag egyszerű. Nagy aktinoidamennyiséget (U, Pu) képesek a szerkezetükbe építeni, alkalmasak a nukleáris hulladék széles skálájának gyors feloldására.

Az üveges szerkezetet az összetétel tág határai között megtartják, kémiai (hidrolitikus), termikus és (mind a külső, mind a belső, saját) radioaktív sugárzással szembeni stabilitásuk kiváló.

1.1.2. Foszfátüvegek [16]

A HLW-immobilizálás szempontjából második legfontosabb üvegcsalád számos tulajdonságában különbözik a boroszilikátüvegektől.

Termikusan kevésbé stabilak, mint boroszilikát megfelelőik, a vas-oxid-tartalmú foszfátüvegeket kivéve kémiai tartósságuk sokkal gyengébb, főleg vizes közegben. Olvasztási hőmérsékletük és az olvadék viszkozitása kisebb, de olvadékuk a szilikátokénál sokkal korrozívabb (erősen korlátozzák az olvasztó élettartamát).

Az újabb fejlesztésű Na-Al-foszfát üvegek kémiai tartóssága már megfelelő: az alumínofoszfát-HLW és a boroszilikát-HLW kilúgozási aránya közel azonos. Valós hosszú távú tárolási körülmények között végzett korrozíós tesztek során 28 nap elteltével a kimosódott radioaktív nuklidok átlagos normalizált mennyisége boroszilikát-HLW esetében napi $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ Cs és $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ Sr volt, alumínofoszfát-HLW esetében pedig $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ Cs és $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ Sr [11]. Termikus stabilitásuk azonban eléggé kicsi; kristályosodás esetén és 100 °C fölött hidrolitikus stabilitásuk jelentősen csökken, az átmeneti tározókban pedig a hőmérséklet könnyen meghaladhatja ezt az értéket; olvadékuk nagyon korrozív.

A legújabb fejlesztésű Pb-Fe-foszfát üvegek üvegtípusok tulajdonságai sem érik még el a boroszilikátokét, de már jobbak, termikus stabilitásuk elfogadható, kémiai tartósságuk jó. Az új foszfátolvadékok kevésbé korrozívok, a boroszilikátokénál 100–250 °C-kal kisebb hőmérsékleten

olvaszthatók (800-1000 °C), a HLW teljes feloldásához azonban bizonyítottan legalább 1000 °C szükséges.

A Fe_2O_3 -tartalom növelésével és a PbO -tartalom csökkentésével, CaO -adalékolással a kémiai stabilitás növelhető, különösen sóoldatokban.

1.1.3. Ritkaföldfém-oxid üvegek [17, 18]

Az 1930-as években optikai üvegeként kifejlesztett Löffler-üveg összetétele 10-70% lantanoida-oxid, 9-20% Al_2O_3 , a fennmaradó rész SiO_2 . A lantanoida-boroszilikát-üvegek a Löffler-üveg továbbfejlesztésének tekinthetők. Az U, Pu és Am viszonylag nagy oldékonysága a Löffler-típusú lantanoida-boroszilikát üvegeket alkalmas befogadókká teszi ezeknek az elemeknek az ártalmatlanítására, gyakorlati jelentőségük azonban ez idő szerint nincs

1.1.4. Aluminoszilikátüvegek [19, 20]

Az aluminoszilikátüvegek megfelelő HLW-tárolóanyagok lehet(né)nek (képesek 20 V/V% UO_2 befogadására). Hátrányuk, hogy olvasztási hőmérsékletük nagyobb a boroszilikát összetételekénél, és könnyen kristályosodnak.

Mivel azonban az utóbbi években előállított és vizsgált aluminoszilikátüvegek olvasztási hőmérséklete már kisebb és olvadáskuk viszkozitása is kisebb, távolilag a boroszilikátüvegek után ezek lehetnek az eddigiekhez képest lényegesen meg-növekedett tartósságot biztosító, második generációs nukleáris hulladéktárolóanyag-család.

1.1.5. Szinterüvegek [21]

A nagy SiO_2 -tartalmú (kvarc)üvegek előállításához kapcsolódó gyakorlati problémák miatt újabban kutatják a szinterelés útján való előállításuk lehetőségét. Szinterelés használatával az előállítási és feldolgozási hőmérséklet több száz fokkal csökkenthető, ezáltal nem csak jelentős energiamegtakarítás érhető el, hanem minimálisra csökkenhetne, esetleg teljesen kiküszöbölhető lehetne az illékony hasadási termékek (elsősorban a Cs, Ru, Mo és Tc) párolgási vesztesége is.

Mikroszerkezeti vizsgálatok szerint, bár a Cs és Ba diffúziója és a Ce, Nd és Zr kémiai reakciója kimutatható, a hulladék nagy részének beépülése a szinterüveg szerkezetébe zárványképződés, nem beleoldódás útján történik.

A jelen dolgozat egyes, nukleáris hulladék tárolására alkalmas nátrium-boroszilikát üvegek kémiai stabilitásának vizsgálata során nyert eredményeinket mutatja be.

2. Az üvegek előállítása, jellemzése

2.1. Előállítás

A mátrixüvegeket azonos körülmények között, hagyományos olvasztással-dermesztéssel állítottuk elő, utólagos hőkezelésnek nem vetettük alá. A finomra porított, vízmentes, analitikai tisztaságú oxidok, karbonátok és bórsav $\pm 0,001$ g pontossággal bemért kiinduló keverékét zárt rendszerben homogenizáltuk, majd levegő jelenlétében, platinakeverővel végzett ismételt keverés mellett, platinatégelyben olvasztottuk. A szintézis menetét az olvadékból vett cseppmintákkal követtük, végül a homogén olvadékot rozsdamentes acéllemezre öntve dermesztettük.

Az 1. táblázat a mátrixüvegek kiinduló összetételét foglalja össze.

Minden esetben elkészítettük az üveg 70% mátrix + 30% UO_3 (9 mol % UO_3 -tartalmú) változatát is.

1. táblázat. A mátrixüvegek összetétele

| Üveg | Oxidok mennyisége (mol %) | | | | |
|-----------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|------|----------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | BaO | ZrO_2 |
| B05Ba | 65,00 | 5,00 | 25,00 | 5,00 | |
| B05BaZr1 | 64,00 | 5,00 | 25,00 | 5,00 | 1,00 |
| B05BaZr2 | 63,00 | 5,00 | 25,00 | 5,00 | 2,00 |
| B05BaZr3 | 62,00 | 5,00 | 25,00 | 5,00 | 3,00 |
| B05BaZr4 | 61,00 | 5,00 | 25,00 | 5,00 | 4,00 |
| B05BaZr5 | 60,00 | 5,00 | 25,00 | 5,00 | 5,00 |
| B10Ba | 60,00 | 10,00 | 25,00 | 5,00 | |
| B10BaZr5 | 57,14 | 9,52 | 23,80 | 4,76 | 4,76 |
| B15Ba | 55,00 | 15,00 | 25,00 | 5,00 | |

2.2. Az üvegek vizsgálata, eredmények

2.2.1. Boroszilikátüvegek hidrolízise

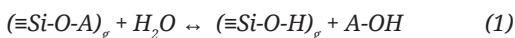
A boroszilikátüvegek csak helyi rendezettségű atomráccsal rendelkező szilárd elektrolitok. A rácselemeket Si-, B- és O-atomok alkotják, nagyrészt $[\text{SiO}_{4/2}]$ és $[\text{BO}_{3/2}]$ töltés nélküli csoportokba, illetve $\equiv\text{SiO}^-$ és/vagy $[\equiv\text{SiOB}\equiv]^-$ anioncsoportokba rendeződve. Az anioncsoportok töltését a közeliükben levő, ionkötéssel kapcsolódó, kisebb-nagyobb mobilitású alkálifém- és alkáliföldfém-kationok egyenlítik ki. Az üvegfelület tömörnek tekinthető, csak nagyon kis mértékben engedi behatolni a vele érintkező vizes oldatból a H^+ -ionokat (a kvarcüvegben például a szennyező Na^+ -ionok mobilitása 104-szer nagyobb a H^+ (H_3O^+)-ionokénál) [22].

Baucke [23] a pH-üvegelektrod potenciálképző mechanizmusát vizsgálva szilikátüvegekre a következő, boroszilikátüvegekre is érvényes hipotéziseket fogalmazta meg:

- A vizes elektrolitoldatba merített üvegben található kationokra hat a koncentrációgradiens és az ebből következő potenciálgradiens.
- Az üveg felületén levő $[\text{SiO}]^-$ vagy $[\text{SiOB}]^-$ típusú anionos csoportok egyszerre tartoznak az üvegfázishoz, amelyben kémiaiilag kötöttek, és a vizes elektrolitoldat fázishoz, amellyel az üveg érintkezik. A fenti anionos csoportok az elektrolitoldatban levő ionokkal egyensúlyi reakciókba lépnek.
- Az egyensúlyi reakciók következtében előbb hidratálódik az üvegfelület, majd ezt követi a szilikát- vagy boroszilikátrács hidrolízise (az üveg korróziója).

Vizes elektrolitoldatban tehát a határfelületi folyamatok következtében a boroszilikátüveg felületi rétege megduzzad (hidratálódik), majd oldódni kezd (korrodálódik, hidrolizál).

A korrózió sebességét és mértékét két alapfolyamat határozza meg: a diffúzió által kontrollált ioncsere-reakció [24, 25]



(A – tetszőleges alkálifém-kation)

és a szilikátrács hidrolízise:



Az ioncsere-reakció sebességét az interdiffúziós folyamat pH-függő D_A effektív diffúziós koefficiense és az Arrhenius-típusú, hőmérsékletfüggést mutató E_A^d aktiválási energia határozza meg (a kimosódást lehetővé tevő aktiválási energia tipikusan $\approx 30\text{--}145$ kJ/mol).

Az alkáli komponens(ek) ioncsere-reakció során bekövetkező szelektív kioldása és hidratált protonokra (H_3O^+) cserélődése az üveg felületén alkálszegény hidratált réteget hoz létre. Az ezt követő hidrolízis során a hidratált felület melletti hidroxilionok ortokovaszav (H_4SiO_4) végtermékké reagálnak a szilikátráccsal, amely folyamat végül az üvegrács teljes oldódásához vezet:



2.2.2. A hidrolitikus stabilitás vizsgálata

A mátrixüvegek és 30% UO_3 -tartalmú megfelelő korrózióállóságát desztillált vízben, savas közegben, lúgos közegben és a tengervíz sótartalmának megfelelő sóoldatban határoztuk meg. Az alkalmazott mérési módszer a vízzel szembeni ellenállás vizsgálata esetében az ISO 719 szabvány szerint történt, a többi esetben ezt a módszert módosítva jártunk el.

mának megfelelő sóoldatban határoztuk meg. Az alkalmazott mérési módszer a vízzel szembeni ellenállás vizsgálata esetében az ISO 719 szabvány szerint történt, a többi esetben ezt a módszert módosítva jártunk el.

2.2.2.1. Kísérleti körülmények

Az ismert szemcseméretű üvegdaramintákat kimérés előtt az ISO 719 szabványban előírt eljárásnak megfelelően előbb bidesztillált vízzel, ezt követően p.a. tisztaságú etilalkohollal mostuk, majd szárítottuk. A korrodáló közeg bidesztillált víz, illetve p.a. tisztaságú reagensekből bidesztillált vízben készített 1M HCl, 1M Na_2CO_3 , továbbá a **2. táblázat**ban megadott összetételű szintetikus tengervíz volt.

A statikus korróziós kísérletekhez az alábbi szemcseméretű, Retsch laboratóriumi szitákon átszitált üvegdara-frakciókat használtuk:

| | |
|---|------------|
| – bidesztillált víz esetében: | 0,3–0,5 mm |
| – 0,1 N HCl-oldathoz: | 0,5–1,0 mm |
| – 0,1 N Na_2CO_3 -oldathoz: | 1,0–1,5 mm |
| – szintetikus tengervízhez: | 1,0–1,5 mm |

A megfelelő szemcseméretű üvegdara-frakcióból 25 cm³ térfogatú mérőlombikba 0,0001 g pontossággal 0,5 ± 0,05 g tömegű mintákat mértünk be, majd a lombikot a korrodáló oldattal jelre töltöttük. A feltöltött mérőlombikokat kétórányt termosztátban 98 °C-on tartottuk, majd jelretöltés után az oldatokat dekantáltuk. A továbbiakban a méréseket ezeken az oldatokon végeztük.

Mivel az üvegek víztől különböző korróziós közegekben való oldódására vonatkozó tömegvesztés meghatározást (savállóság: ISO 1776, lúg- és sóállóság: ISO 695) a korlátozott mennyiségben rendelkezésre álló üvegminták nem tették lehetővé, alternatív módszert, a kioldódott elemek induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriás (ICP-AES) meghatározását alkalmaztuk. A módszer helyességének ellenőrzésére a hidrolitikus ellenállásméréseket is megismételtük ICP-AES spektrometriás módszerrel.

2.2.2.2. Az ISO 719 titrálásos eljárás

A forróvízes extrakciónak alávetett üvegdara szobahőmérsékletre hűtött, dekantált főzetét potenciometriásan titráltuk 0,01N HCl-oldattal, pH-üvegelektrod és Ag/AgCl referenciaelektrod jelenlétében (mérési pontosság: 0,1%). A korrózióállóságot az extrakció során 1 g üvegdarából kioldódott Na_2O μg -ban kifejezett mennyisége, illetve a 25 mL titrálendő oldatra számolt V titráló oldat mL-ben kifejezett fogyasztása jellemzi (**3. táblázat**).

2. táblázat. Szintetikus tengervíz [26]

| Komponens | Oldott anyag (g/L) |
|---------------------------------|--------------------|
| NaCl | 23,9985 |
| Na ₂ SO ₄ | 4,0111 |
| KCl | 0,6986 |
| NaHCO ₃ | 0,1722 |
| KBr | 0,1000 |
| H ₃ BO ₃ | 0,0254 |
| NaF | 0,0029 |
| MgCl ₂ | 5,0290 |
| CaCl ₂ | 1,1409 |
| SrCl ₂ | 0,0143 |

3. táblázat. Az üvegek hidrolitikus stabilitás szerinti osztályozása (ISO 719)

| V 0,01M HCl mL | Na ₂ O µg | Hidrolitikus osztály |
|----------------|----------------------|----------------------|
| ≤ 0,1 | ≤ 31 | 1 |
| 0,1–0,2 | 31–62 | 2 |
| 0,2–0,85 | 62–264 | 3 |
| 0,85–2,0 | 264–620 | 4 |
| 2,0–3,5 | 620–1085 | 5 |
| ≥ 3,5 | ≥ 1085 | > 5 |

2.2.2.3. ICP-AES meghatározások

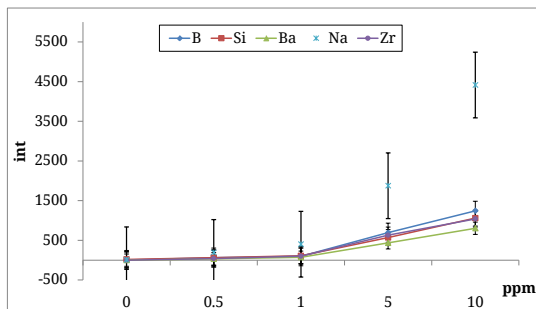
Az ICP-AES méréseket Jobin-Yvon 24 típusú szekvenciális ICP-AES berendezéssel, 45-ös tisztaságú (99,995%) argon plazmában végeztük, elemenként három-három párhuzamos mintán, a 4. táblázatban megadott spektrumvonalakon.

Ötpontos, mátrixazonos multielemkalibrációt alkalmaztunk (szórás: 1-2%). A standardok koncentrációsintje a vizes extraktumok esetében minden elemre nézve 0,0; 0,5; 1,0; 5,0 és 10,0 ppm volt (2. ábra).

A bidesztillált vizes és savas kalibrálóoldatok közege hasonló volt a mérendő mintákéhoz. Mivel hígítatlan állapotban a tengervizes és lúgos standardokból a mérendő fémek egy része kicsapódott, a kalibrációs oldatokat és a mérendő mintákat ez esetben 1:10 arányban hígítottuk bidesztillált vízzel.

4. táblázat. Az ICP-AES meghatározásokhoz használt spektrumvonalak

| Mért elem | Ba | B | Si | Na | Zr |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| λ (nm) | 233,527 | 208,959 | 212,412 | 588,995 | 257,139 |



2. ábra. ICP-AES kalibráció vizes közegben

2.2.3. Eredmények

Az előállított boroszilikátüvegeket a következő oxidrendszerből származtattuk: 65SiO₂·5B₂O₃·5BaO·25Na₂O [mol %].

Az üvegek két csoportba rendezhetők:

a) B05Ba (alap); B05BaZr1.....B05Ba5Zr5;

b) B05Ba (alap); B05Ba, B10Ba, B15Ba; ide soroltuk az optimálisnak bizonyult ZrO₂-adalékolt B10BaZr változatot is.

2.2.3.1. Titrációs eljárás (ISO 719)

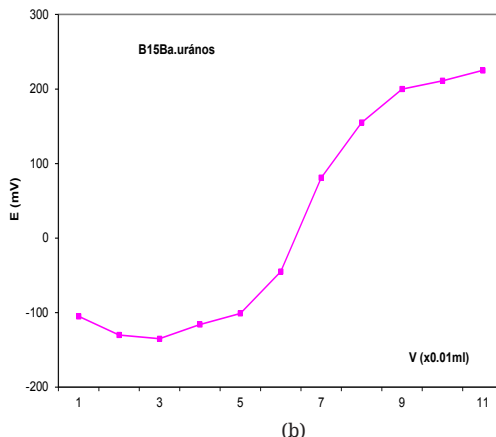
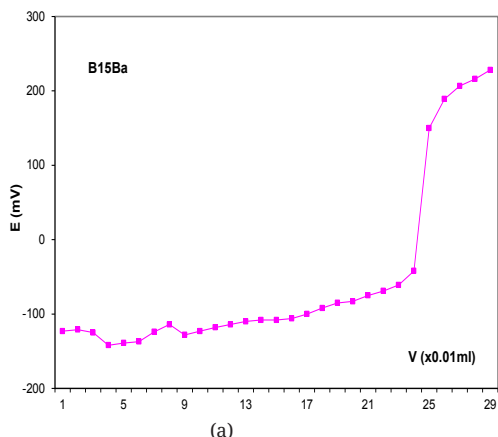
Az ISO 719 szabványnak megfelelő hidrolitikus stabilitási vizsgálatot csak a (b) csoportba tartozó üvegeken és UO₃-adalékolt megfelelőiken végeztük el, a titrálást az egyes extraktiókból vett három-három 5 mL térfogatú mintán megismételve.

A várakozásnak megfelelően, azonos B₂O₃-tartalom esetében a Ba-boroszilikát üvegrendszer hidrolitikus stabilitása ZrO₂-adalék hatására nő.

Ugyanakkor az is megállapítható (3. ábra, 5. táblázat), hogy a vizsgált boroszilikát rendszer esetében az UO₃ üvegrácsba való beépülése [27, 28] a korrózióállóságot jelentősen növeli.

2.2.3.2. ICP-AES meghatározások

Az (a) mátrixüveg csoport savas és lúgos oldatokkal, valamint közepes töménységű sóoldatokkal (szintetikus tengervízzel) szembeni kémiai ellenállására kapott ICP-AES eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat a forró (98 °C) bidesztillált vízben, illetve a korróziós vizsgálat során alkalmazott többi oldatban végzett statikus teszt körülményei között kioldódott teljes fémion-koncentráció értékeket tartalmazza, adatokat szolgáltatva a ZrO₂-adalék 5 mol %-ig növelt mennyiségének az alapösszetételű üveg kémiai stabilitására gyakorolt hatására. Az eredmények szerint a B05Ba alapüveg esetében a rács szerkezetbe épülő ZrO₂ [29, 30] korróziós viselkedést módosító hatása csak 2 mol % fölött, és nem teljesen egyértelműen nyilvánul meg.



3. ábra. B15Ba (a) és (70%) B15Ba-(30%) UO_3 (b) extrakciójának titrálása

3. Következtetések

A Ba-boroszilikát üvegek hidrolitikus stabilitása a B_2O_3 -tartalmat 10 mol %-ig növelve nő, majd csökken.

Azonos B_2O_3 -tartalom mellett a ZrO_2 -adalék a hidrolitikus stabilitást növeli. A stabilizáló hatás 5 mol %-nál tetőzik, a további ZrO_2 -adagolás lényegesen emeli az üvegek kristályosodási hajlamát.

5. táblázat. A hidrolitikus stabilitás változása az UO_3 -beépülés következtében

| Üveg | Hidrolitikus stabilitás (0,01N HCl fogyasztás, mL) | | Sűrűség (g/cm^3) | |
|---------|--|--------|----------------------|--------|
| | Mátrix | Urános | Mátrix | Urános |
| B05Ba | 2,25 | | 1,857 | |
| B10Ba | 4,50 | 0,44 | 2,014 | 2,183 |
| B10BaZr | 2,87 | 0,14 | 2,307 | 2,484 |
| B15Ba | 2,35 | 0,56 | 2,208 | 2,424 |

6. táblázat. A kioldódott anyag normalizált össz-mennyisége a ZrO_2 -beépülés és a korrozív közeg függvényében

| Mátrixüveg | Kioldott oxidmennyiség $\mu g/g$ üveg | | | |
|------------|---------------------------------------|----------|------------|-----------|
| | H_2O | 0,1N HCl | Na_2CO_3 | Tengervíz |
| B05Ba | 8,88 | 1,99 | 3,37 | 0,69 |
| B05BaZr1 | 30,15 | 29,67 | 9,92 | 0,42 |
| B05BaZr2 | 27,66 | 24,67 | 2,33 | 0,31 |
| B05BaZr3 | 19,98 | 18,63 | 3,55 | 0,47 |
| B05BaZr4 | 14,93 | 14,93 | 5,83 | 0,36 |
| B05BaZr5 | 10,91 | 13,39 | 2,93 | 0,42 |

Zr-tartalmú nukleáris hulladék üvegbe tárolásakor figyelembe kell venni, hogy savas közegben a ZrO_2 -tartalmú boroszilikátüvegek korrózióállósága csökken.

Az UO_3 üvegrácsba való beépülése a hidrolitikus stabilitást jelentősen növeli.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Skelcher B. W.: *The big book of vaseline glass*. Schiffer Publishing Ltd., 2002.
- [2] Nassau K., Lewand E. A.: *Mildly radioactive rhinestones and synthetic spinel-and-glass triplets*. *Gems & Gemology*, 25/4. (1989) 232–235. <https://www.gia.edu/gems-gemology/winter-1989-radioactive-synthetic-spinel>
- [3] El-Meliegy E., van Noort R.: *Development of colour and fluorescence in medical glass ceramics*. In: *Glasses and glass ceramics for medical applications*. Springer, New York, NY, 2011. 149–164. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1228-1>
- [4] Thompson D. L.: *Uranium in dental porcelain*. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Food and Drug Administration, Bureau of Radiological Health, Rockville, MD, 1976. <https://www.nrc.gov/docs/ML0322/ML032230109.pdf>
- [5] Ceylan G., Köprülü H., Kurt M., Basoglu T., Güler A. U., Yapici O.: *Uranium in dental porcelain*. *Atatürk Üniversitesi Dis Hekimligi Fakültesi Dergisi*, 13/3–14/1. (2003-2004) 18–22. <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/27627>
- [6] Trietley H. L.: *Electrochemical transducers*. In *Transducers in mechanical and electronic design*. CRC Press Marcel Dekker, 1986. 162–175.
- [7] Pradel A., Saint Aman E.: *Potentiometric sensors (Ions and dissolved gases)*. In: *Chemical and biological microsensors. Applications in liquid me-*

- dia (Szerk.: Fabry P., Fouletier J.), Wiley Online Library, 2013. 81–113.
<https://doi.org/10.1002/9781118603871.ch4>
- [8] Koryta J.: *Ion-selective electrodes*. Annual review of materials science, 16/1. (1986) 13–27.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.16.080186.000305>
- [9] Kurzweil P.: *Metal oxides and ion-exchanging surfaces as pH sensors in liquids. State-of-the-art and outlook*. Sensors, 9/6. (2009) 4955–4985.
<https://doi.org/10.3390/s90604955>
- [10] Donald I. W., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J.: *The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses*. Journal of Materials Science, 32/22. (1997) 5851–5887.
<https://doi.org/10.1023/A:1018646507438>
- [11] Ojovan M. I., Lee W. E.: *Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization*. Metallurgical and Materials Transactions A, 42/4. (2011) 837–851.
<https://doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7>
- [12] Landa E. R., Councell T. B.: *Leaching of uranium from glass and ceramic foodware and decorative items*. Health Physics, 63/3. (1992) 343–348.
<https://doi.org/10.1097/00004032-199209000-00012>
- [13] Hench L. L., Clark D. E., Campbell J.: *High level waste immobilization forms*. Nuclear and Chemical Waste Management, 5/2. (1984) 149–173.
[https://doi.org/10.1016/0191-815X\(84\)90045-7](https://doi.org/10.1016/0191-815X(84)90045-7)
- [14] Plodinec M. J.: *Borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation*. Glass Technology, 41/6. (2000) 186–192.
<https://www.ingentaconnect.com/content/sgt/gt/2000/00000041/00000006/4106186>
- [15] Sengupta P., Kaushik C. P., Dey G. K.: *Immobilization of high level nuclear wastes. The indian scenario*. In: On a sustainable future of the earth's natural resources. (Szerk.: Ramkumar M.), Springer Earth System Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. 25–51.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-32917-3_2
- [16] Ray D. E., Ray C. S.: *A review of iron phosphate glasses and recommendations for vitrifying Hanford waste* (No. INL/EXT-13-30839). Idaho National Laboratory, Idaho Falls, 2013.
<https://inldigitalibrary.inl.gov/sites/sti/sti/6013244.pdf> (letöltve: 2018. május 15.)
- [17] Plodinec M. J.: *Development of glass compositions for immobilization of Savannah river plant waste*. In: Scientific basis for nuclear waste management (Szerk.: McCarthy G.J.), Springer, 1979. 31–35.
<https://www.osti.gov/servlets/purl/6227870>
- [18] Wicks G. G., McKibben J. M., Plodinec M. J., Ramsey W. G.: *SRS vitrification studies in support of the US program for disposition of excess plutonium*. In: Disposal of weapon plutonium—Approaches and prospects. NATO Advanced Science Institute Series, Subseries, 1, (Szerk.: Merz E. R., Walter C. E.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996. 143–154.
- [19] Tan S., Ojovan M. I., Hyatt N. C., Hand R. J.: *MoO₃ incorporation in magnesium aluminosilicate glasses*. Journal of Nuclear Materials, 458. (2015) 335–342.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.069>
- [20] Ahmadzadeh M., Marcial J., McCloy J.: *Crystallization of ironcontaining sodium aluminosilicate glasses in the NaAlSiO₄–NaFeSiO₄ join*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 122/4. (2017) 2504–2524.
<https://doi.org/10.1002/2016JB013661>
- [21] Woignier T., Primera J., Reynes J.: *Nanoporous glasses for nuclear waste containment*. Journal of Nanomaterials, 2016. (2016) 1–10.
<https://doi.org/10.1155/2016/4043632>
- [22] Doremus R.H.: *Diffusion of reactive molecules in solids and melts*. Wiley, 2002.
- [23] Baucke F. G. K.: *The origin of the glass electrode response*. In: Glass... Current Issues (Szerk.: Wright A.F., Dupuy J.) NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), 92. Springer, Dordrecht, 1985. 481–505.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-5107-5_40
- [24] Veress E., Hopârtean E., Savici C., Bokor A.: *Sticle electrodice de pH. I. Elaborarea si caracterizarea fizică a unor sticle litice*. Revista de Chimie, (Bucureşti), 38. (1987) 495–499.
- [25] Moimas L., De Rosa G., Sergio V., Schmid C.: *Bioactive porous scaffolds for tissue engineering applications: Investigation on the degradation process by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy*. Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics, 4/2. (2006) 102–109.
<https://doi.org/10.1177/228080000600400205>
- [26] Millero F. J.: *Chemical oceanography*, CRC Press, 1996.
- [27] Collier N., Harrison M., Brogden M., Hanson B.: *Release of uranium from candidate wasteforms*. Mineralogical Magazine, 76/8. (2012) 2939–2948.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.8.09>
- [28] Fábrián M., Sváb E., Zimmermann M.: *Structure study of new uranium loaded borosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 380. (2013) 71–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.09.004>
- [29] Calas G., Galois L., Cormier L., Ferlat G., Lelong G.: *The structural properties of cations in nuclear glasses*. Procedia Materials Science, 7. (2014) 23–31.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.005>
- [30] Hopf J., Kerisit S. N., Angeli F., Charpentier T., Icenhower J. P., McGrail B. P., Windisch C. F., Burton S. D., Pierce E. M.: *Glass–water interaction: Effect of high-valence cations on glass structure and chemical durability*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 181. (2016) 54–71.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.023>