

Síntese e Sinterização de Vidros de Fosfato de Chumbo e Ferro.

Signo Tadeu dos Reis e J. R. Martinelli
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 São Paulo - SP
E-mail: streis@net.ipen.br

RESUMO

Vidros fosfatados são materiais potencialmente úteis para a imobilização de rejeitos radioativos, confecção de selos herméticos e aplicações óticas. A adição de óxido de ferro nestes vidros proporciona um decréscimo da taxa de lixiviação em ambientes aquosos. Neste trabalho, fritas foram obtidas a partir da fusão de misturas de $NH_4H_2PO_4$, PbO e Fe_2O_3 em forno elétrico. Após moagem, o material foi prensado a frio e sinterizado. O material foi analisado por difratometria de raios-X, sedigrafia, análise de área superficial específica (BET) e análise térmica diferencial (DTA). A área superficial específica é $29 \text{ cm}^2/\text{g}$, a temperatura de transição vítrea (T_g) é 470°C , e a temperatura máxima de cristalização (T_{cr}) é 570°C . A densidade máxima obtida após sinterização foi de 84% da densidade teórica.

Palavras-chaves:

Vidros Fosfatados, LIP e Vidros Sinterizados.

INTRODUÇÃO

A queima de combustível num reator nuclear nada mais é do que a manifestação controlada de uma reação de fissão em cadeia. Como em toda queima, originam-se resíduos, é importante o tratamento adequado destes rejeitos, dadas suas características químicas, radiológicas e longos períodos para o decaimento, o que representa um potencial de risco. Estes fatores despertaram um interesse especial na elaboração das etapas do processo de acondicionamento até o destino final (repositório geológico). Uma das etapas de tratamento dos rejeitos radioativos é a imobilização, a qual tem por objetivo confinar os resíduos líquidos ou sólidos num bloco de matéria impermeável. A imobilização dos rejeitos radioativos pode ser realizada através de um confinamento em estruturas minerais sintéticas de difícil abertura, tais como a monazítica sintetizada

ABSTRACT

Lead iron phosphate glasses can be used for nuclear waste vitrification, metal sealing and optical application. The addition of iron oxide allows a better corrosion resistance in aqueous environment. In this work, a lead iron phosphate frit was obtained from a mixture of $NH_4H_2PO_4$, PbO and Fe_2O_3 melted in an electric furnace. After grinding, the material was pressed in a die and sintered. The material was investigated by X-rays diffraction, particle size and surface area measurements (BET) and differential thermal analysis. The surface area is $29 \text{ cm}^2/\text{g}$, the glass transition temperature (T_g) is 470°C , and the maximum temperature for crystallization (T_{cr}) is 570°C . The maximum density after sintering was determined to be about 84 % of the theoretical value.

Key words:

Phosphate Glasses, LIP and Sintered Glasses.

artificialmente, proposta em 1960 por pesquisadores do Brookhaven National Laboratory (USA)⁽¹⁾. Dado o alto grau de dificuldade da síntese desses materiais, promoveu-se então a incorporação dos rejeitos em estruturas amorfas, por meio da fusão de componentes formadores e modificadores de vidros. Um dos processos em desenvolvimento para imobilização por vitrificação utiliza materiais amorfos misturados a rejeitos radioativos, conformados a quente ou a frio, e densificados por processo de sinterização⁽²⁾. Esta metodologia permite o processamento de materiais mais resistentes cujas temperaturas de fusão são elevadas. Os vidros mais comuns usados neste processo são da classe borosilicatos, com composições diversas, cujo material na forma de pó é prensado a quente ou a frio e posteriormente sinterizado.

Os vidros de fosfato de chumbo e ferro (Lead Iron Phosphate Glasses-LIP), foram desenvolvidos em 1984 após a tentativa de reprodução das estruturas cristalinas encontradas em areias monazíticas⁽³⁾. Estes

vidros foram estudados com respeito a sua utilização na imobilização de rejeitos radioativos de alta atividade através de compostos simuladores, incorporados durante o processo de fusão. Além disso, sendo o coeficiente de expansão térmica deste material maior que $18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e suas taxas de dissolução em água em torno de $10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$, estes vidros podem ser utilizados como selos herméticos para metais de elevada expansão térmica, tais como, ligas de alumínio e aço inoxidável⁽⁴⁾. Trabalho recentemente publicado indica a possibilidade também da utilização desses vidros como detectores para radiofotoluminescência⁽⁵⁾. Essa família de vidros apresenta taxas de corrosão sensivelmente menores em água destilada comparadas aos borossilicatos, observando-se taxas de corrosão ainda mais inferiores quanto maior o pH do ambiente⁽⁶⁾. O mesmo efeito não foi observado em soluções aquosas contendo sais⁽⁷⁾.

As propriedades químicas e estruturais dos vidros a base de fosfato de chumbo e ferro dependem da concentração relativa dos óxidos P_2O_5 , PbO e Fe_2O_3 , onde o anidrido fosfórico (P_2O_5) é o óxido formador do vidro, o PbO é adicionado para reduzir a viscosidade e temperatura de fusão e o Fe_2O_3 para melhorar a durabilidade química e diminuir a taxa de cristalização⁽⁸⁾. A estrutura atômica do LIP consiste de cadeias de tetraedros formados por átomos de fósforo e oxigênio (PO_4), e átomos de chumbo e ferro ligados através de íons de oxigênio^(9,10). A Figura 1 representa esquematicamente a estrutura básica deste vidro.

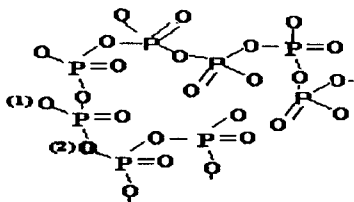


Figura 1: Estrutura básica unitária de um vidro a base de fosfato, onde (1) indica um átomo de oxigênio pertencente a um único tetraedro PO_4 (nonbridging) e (2) um átomo de oxigênio comum a dois tetraedros (bridging).

Neste trabalho, fritas da família LIP foram sintetizadas e processadas a fim de se obter um material particulado com propriedades adequadas para posterior conformação e sinterização. Análises físico-químicas foram realizadas através das técnicas de difratometria de raios-X, sedigrafia, BET e DTA.

PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DO LIP

Vidros a base de fosfato contendo óxidos de chumbo e ferro foram obtidos na forma de fritas a partir da mistura de 34,40% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 54,06% PbO e 11,54

% Fe_2O_3 , em forno elétrico em ar utilizando-se cadinhos de alumina à temperatura de 1050°C durante intervalos de tempo que variaram de 1h a 2h com taxa de aquecimento de $9,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e resfriamento rápido vertendo-se o material fundido em água a temperatura ambiente. A composição das fritas foi a mesma adotada em trabalhos previamente realizados que identificaram nesta formulação, uma composição eutética adequada para a etapa de fusão^(3,6).

Para obtenção de vidro na forma de um bloco maciço, o material de partida após fusão foi vazado num molde de grafite (25mm X 25mm), mantido à temperatura de 450°C / 1h e resfriado até a temperatura ambiente.

Para adequação da frita em material particulado e obtenção de pastilhas sinterizadas, amostras foram moídas em moinho de esferas de alumina durante intervalos de tempo de 6,0, 8,0, 10,0 e 12,0 h, compactadas utilizando-se prensa hidráulica de ação simples e matrizes cilíndricas com diâmetro de 14mm. Antes da compactação, o interior da matriz foi lubrificado com uma solução de estearato de zinco (sterotex) que reduz o atrito entre o pó e a parede da matriz permitindo uma melhor distribuição da pressão ao longo do compacto e facilitando a extração do mesmo. Foi utilizada pressão de $2,5 \text{ Ton./cm}^2$. A sinterização foi realizada em forno elétrico, em ar na faixa de temperaturas de $500 - 600^{\circ}\text{C}$. A velocidade de aquecimento foi $9,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a de resfriamento acompanhou a inércia do forno. O forno foi mantido no patamar da temperatura de sinterização durante 1h, 2h, 3h e 4h.

O efeito do tratamento térmico nas fritas de fosfato de chumbo e ferro foi investigado pela técnica de difratometria de raios-X. As análises foram realizadas utilizando-se o difratômetro Philips PW 3710, com alvo de Cr, que emite uma radiação com comprimento de onda $\lambda = 2,2910\text{Å}$. Para analisar o efeito do tempo de moagem utilizou-se as técnicas de sedigrafia e análise de área superficial (B.E.T.), utilizando-se um sedígrafo Micromeritics modelo 5100 e um analisador de área superficial BET Nova 1200. Para a análise térmica diferencial das amostras de LIP utilizou-se um Analisador Térmico Diferencial T A Instruments 2100.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Pó: A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X das fritas de LIP obtidas com tratamento térmico à 1050°C durante intervalos de tempo de 1 - 3h seguido de resfriamento rápido. Verifica-se a ausência de fases cristalinas em todo espectro, evidenciando que estes tratamentos térmicos foram suficientes para obtermos amostras amorfas.

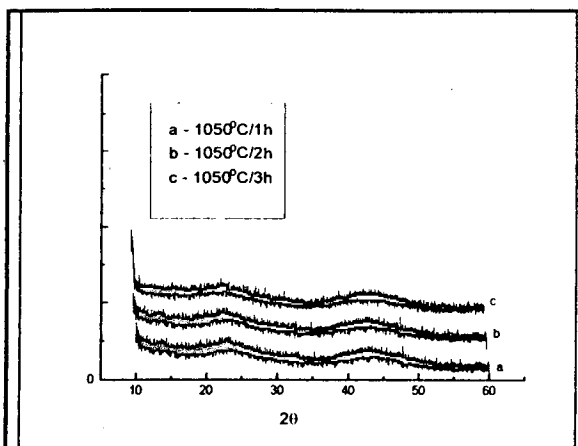


Figura 2: Difratogramas de raios-X para fritas de fosfato de chumbo e ferro sob diferentes tempos de tratamento.

A Figura 3 e Tabela 1 apresentam os resultados de distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica para as fritas obtidas. Os resultados indicam que a frita obtida com tratamento térmico à 1050°C/2h seguida de resfriamento rápido e moagem de 10h é a mais indicada para ser utilizada no processo de sinterização, por apresentar menor tamanho médio de partícula (7,38µm) e maior área superficial específica (29,31m²/g).

Tabela 1: Área superficial específica das fritas de LIP.

tratamento	tempo de moagem	área superf. Especifica (m ² /g)
1050 °C / 1h	6h	0,0598
1050 °C / 1h	8h	0,0645
1050 °C / 1h	10h	0,1398
1050 °C / 2h	6h	0,2241
1050 °C / 2h	8h	0,2613
1050 °C / 2h	10h	0,2931

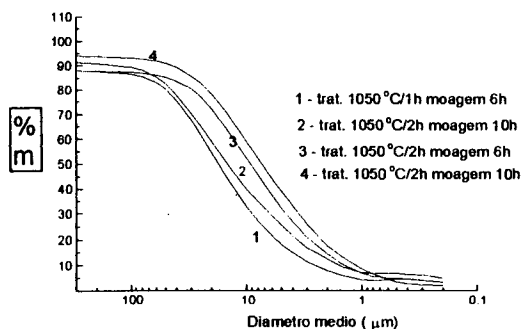


Figura 3: Análise sedigráfica das fritas de LIP.

A Figura 4 apresenta os resultados da análise térmica diferencial da frita obtida com tratamento térmico de 1050°C/2h seguido de resfriamento rápido e moagem durante 10h. Pode-se identificar na figura a temperatura de transição vítrea Tg (540 °C) e a temperatura máxima de cristalização Tcr (570 °C). Estes resultados indicam um estreitamento da faixa de temperatura de sinterização, visto que há uma redução dos valores de Tg e Tcr quando comparados aos valores da literatura obtidos para materiais na forma maciça (Tg=500 °C, Tcr = 680 °C).

Característica das Amostras Sinterizadas: A Tabela 3 mostra os resultados de densificação após sinterização das fritas. Para evitar a cristalização do material durante o processo de densificação, as amostras foram sinterizadas abaixo de Tcr. A maior densificação (84,56%DT) foi obtida para a amostra sinterizada à 550 °C/2h

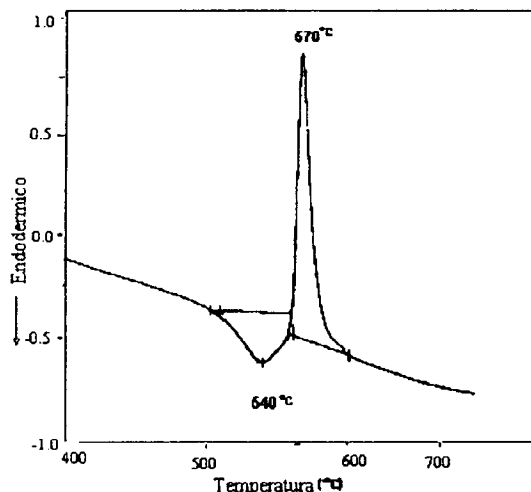


Figura 4: D.T.A. da frita de fosfato de chumbo e ferro obtida com tratamento térmico de 1050 °C /2h e moagem em moinho de esferas de alumina por 10h.

Tabela 2: Resultados de densificação e condições de tratamento para as fritas e para uma amostra maciça de fosfato de chumbo e ferro.

Temp. de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização	Densidade (%DT)
500	1h	77,86
520	1h	77,73
550	1h	80,82
550	2h	84,67
550	3h	80,34
570	1h	80,12
Amostra Maciça	-	98,78

CONCLUSÕES

Todos as fritas obtidas não apresentam fases cristalinas, indicando que a fusão dos materiais de partida à 1050°C/2h seguido de resfriamento rápido, é suficiente para a amorfização.

Os resultados de sedigrafia e análise de área específica indicam que o melhor tempo de moagem foi de 10h para pós com área superficial específica de 0.2931m²/g e tamanho médio de partículas de 7.38µm.

Os valores de densidade dos materiais sinterizados mostram que a maior densidade foi obtida para valores de temperatura inferiores à T_{cr}.

A diferença entre o melhor resultado de densificação para as fritas (84,67% DT) e a densidade da amostra maciça (98,78% DT), indica a necessidade de utilização de métodos de preparação de pós e conformação mais adequados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos integrantes do LABMAT/CTMSP, pelo auxílio nas análises de difratometria de raios-X realizadas e a Sr.ta Ana Maria do E. Santo do M.E./IPEN pela realização das análises de DTA.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado do Sr. Signo Tadeu dos Reis.

REFERÊNCIAS:

1-D. O. Russo, N. de Bemasoni [1985]: Inmovilizacion de residuos de alta actividad em vidrios sinterizados, XIII Reunion Cientifica de Asociacion Argentina de Tecnologia Nuclear, 1 (11/1985).

2-A. M. Bevilacqua, D. O. Russo e M. A. Audero [1986]: Inmovilizacion de residuos de alta actividad em vidrios sinterizados, XIV Reunion Cientifica y Primeras Jornadas sobre Ciclo de Combustibles de Asociacion Argentina de Tecnologia Nuclear, 1 (10/1986).

3-B. C. Sales and L. A. Boatner [1984]: Lead Phosphate Glasses as a Stable Medium for the Immobilization and Disposal of High-Level Nuclear Waste, Materials Letters, 2 (1984) 301-304.

4- Y. B. Peng and D. E. Day [1991]: High Thermal Expansion Phosphate Glasses, Glass Technology, 32 (1991) 166-173.

5- R. Kirilova and V. Kozjukharov [1995]: Synthesis and Properties of Phosphate Dosimeter Glasses, Materials Science and Engineering, B34 (1995) 216-219.

6- B. C. Sales and L. A. Boatner [1988]: Lead Iron Phosphate Glasses in Radioactive Waste Forms for the Future, Ed. W. Ltze and R. C. Ewing, 3 (1988) 301-304.

7- Xiaoyan Yu and Delbert E. Day [1995]: Effect of Raw Materials on the Redox State of Iron and Properties of Iron-Phosphate-Glasses, apresentado no International Congress of Glasses, Beijing China, Oct (1995).

8- Lin Yunfei and Huang Weiwei [1989]: Structural Study of Iron in Phosphate Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 112 (1989) 136-141.

9-B. C. Sales and M.M. Abraham[1985]: Structural Properties of Lead-Iron Phosphate Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 71 (1985) 103-112.

10-B. C. Bunker and J. A. Wilder [1984]: Phosphate Glasses dissolution in aqueous solutions, Journal of Non-Crystalline Solids, 64 (1984) 291-316.