

# Vidros porosos de alto teor de sílica para armazenamento de rejeitos nucleares. Parte 1: preparação e caracterização da separação de fase espinodal (\*) (\*\*)

PAULO CEZAR SANTOS VENTURA<sup>(\*\*\*\*)</sup>  
DAYSE IARA DOS SANTOS<sup>(\*\*\*\*)</sup>  
MICHEL ANDRÉ  
AEGERTER<sup>(\*\*\*\*)</sup>

## ABSTRACT

### POROUS GLASS MATRIX FOR NUCLEAR WASTE STORAGE: PART I: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SPINODAL PHASE SEPARATION

We have studied the phase separation behavior by spinodal decomposition of two sodium borosilicate glasses of the following composition (weight %)  $8\text{Na}_2\text{O}-32\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  (glass A) and  $8\text{Na}_2\text{O}-27\text{B}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$  (glass B). From photographs of glass samples obtained with a Scanning Electron Microscope, we have determined the growth of the mean size  $\bar{r}$  of the microstructures of the least phase as a function of the time of the thermal treatment (0-100 h) and for different temperatures (580, 600, 620 and 640°C). The results are in agreement with the theory of Lifshitz-Slyozov-Ardell which predict a growth of the microstructures of the least phase through the insoluble phase by a diffusion controlled mechanism such that  $\bar{r}^3 =$

$$A_0 t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right).$$

The activation energy  $\Delta E$  and the pre-exponential term  $A_0$  of the diffusion controlled mechanism are:

$$\Delta E = 70 \text{ Kcal/mol and } A_0 = 2.2 \cdot 10^{24}$$

$\text{\AA}^3/\text{h}$  (glass A) and  $\Delta E = 92 \text{ Kcal/mol}$  and  $A_0 = 2.2 \cdot 10^{29} \text{ \AA}^3/\text{h}$  (glass B).

The curves of the sizes distribution of the microstructures allow us to suggest for the glass presently under study the most adequate thermal treatments for the preparation of porous glass matrix to store nuclear liquid waste materials.

## INTRODUÇÃO

Grandes volumes de resíduos nucleares de alto nível de radioatividade são gerados anualmente em todo o mundo. Esse material encontra-se, em sua maior parte, na forma líquida e está estocado em tanques de resfriamento. A necessidade de se estabelecer depósitos por longos períodos de tempo capazes de assegurar que os riscos associados a estes resíduos sejam mantidos a níveis aceitáveis, estimularam nos últimos anos numerosas pesquisas para desenvolver e testar vários materiais candidatos à imobilização de rejeitos. Esses materiais precisam satisfazer exigências de alto padrão, tais como: resistência à radiação emitida pelos rejeitos, durabilidade química, estabilidade térmica, resistência ao impacto, alta capacidade de carga, alta condutibilidade térmica, redução do volume dos rejeitos, compatibilidade química com o meio de isolamento, baixa volatilização dos radionuclídeos durante o processo de imobilização, baixo custo de fabricação e facilidade de transporte. Atualmente os materiais mais adequados e suscetíveis de serem aprovados para este fim, são:

vidros borossilicatos; vidro de alto conteúdo de sílica; "synroc"; e partículas de sol-gel recobertas.

Os vidros borossilicatos contendo rejeitos são obtidos pela fusão dos óxidos contidos neste, que perfazem de 20% a 35% do peso do vidro, juntamente com 40% a 50% de sílica, 5% a 10% de óxido de boro, 10% a 15% de óxidos alcalinos e mais alguns aditivos. A temperatura de fusão para essas composições, está entre 1050°C e 1150°C, impedindo a volatilização de radionuclídeos. Esse vidro tem sido o mais estudado e é, portanto, o mais desenvolvido dos materiais. Em termos de estabilidade à radiação, o vidro borossilicato não apresenta efeito significativo e, particularmente, não se verifica nenhuma deterioração da estabilidade química ou física após exposição a doses de radiação-alfa, embora ainda se deva fazer investigações nesse sentido. Quanto à estabilidade térmica, existem evidências experimentais de que estes vidros podem devitrificar dentro de horas ou dias se submetidos a temperaturas em torno de 500°C, dependendo da composição, o que reduz sua resistência química e mecânica. Mecanicamente, o vidro se encontra em posição inferior aos outros materiais, no que se refere à resistência ao impacto e particularmente à fratura devido ao "stress" térmico. Quanto à estabilidade química destes vidros, sabe-se que reagem com água em altas temperaturas. Teremos oportunidade de melhor descrever estas propriedades na Parte II deste trabalho. (1)

(\*) Menção Honrosa entre os trabalhos apresentados no 28.º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, MG, abril de 1984.

(\*\*) Trabalho apresentado por P.C. Santos Ventura para cumprir parte dos requisitos requeridos para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada no IFQSC/USP.

(\*\*\*) Endereço atual: Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

(\*\*\*\*) Instituto de Física e Química de São Carlos — Universidade de São Paulo — CEP 13560, São Carlos, SP.

Os vidros com alto conteúdo de sílica, como as tectitas e vidros vulcânicos, que são vidros naturais, demonstram ter longos períodos de vida. Entretanto, estes vidros são formados em temperaturas entre 1600°C e 1800°C, altas o suficiente para vaporizar os radionuclídeos de rutênio e césio presentes nos rejeitos nucleares. A chave para o desenvolvimento deste tipo de encapsulamento é o processo de obtenção da matriz de vidro poroso, realizado em temperaturas mais baixas (2); (3) e que será descrito em detalhes neste artigo. O vitrificado de alto conteúdo de sílica, contendo rejeito é conseguido através de tratamento térmico a cerca de 1200°C de um pó de vidro ou de amostra monolítica cujos poros (tamanho entre 100 Å e 500 Å) contêm o rejeito calcinado. Os poros da estrutura de vidro colapsam entre 600°C e 900°C, restando os produtos voláteis, formando um corpo cerâmico compacto. Vantagem com relação à resistência química, estabilidade estrutural e mecânica é assegurada pelo alto teor de sílica.

O *synroc* é um material cerâmico cristalino polifásico com alta densidade, na qual os radionuclídeos são incorporados como soluções sólidas diluídas nas redes das várias estruturas cristalinas. Esta incorporação é efetuada através da aplicação de pressões até 25000 psi juntamente com um aquecimento até temperaturas entre 1100°C e 1200°C. Sua carga de rejeitos oscila entre 50% e 70% em peso.

Um dos materiais mais recentemente desenvolvidos é o *sol-gel recoberto*, cujas partículas constituem-se de três camadas. O seu interior é de carbeto de silício com baixa densidade; a camada intermediária é deste mesmo material com alta densidade e a camada externa é constituída de carbono pirolítico de alta densidade. No processo sol-gel, os elementos da matriz são adicionados à solução de rejeitos dissolvidos em ácido nítrico; as esferas internas se formam por imiscibilidade líquida e após a lavagem são recobertos através de um processo de deposição de vapor. Sua

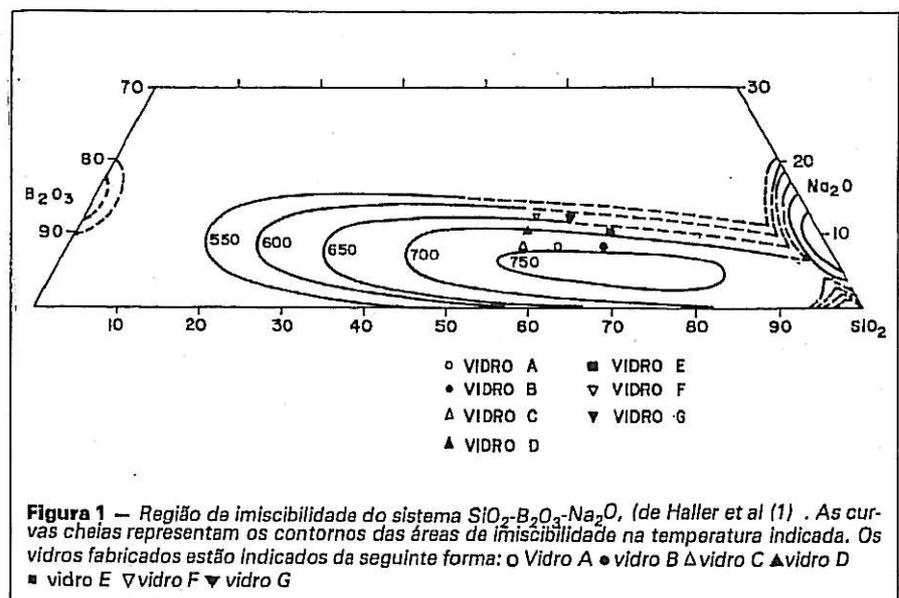
carga em rejeitos nucleares está entre 70% e 90% em peso.

Apresentamos nestes trabalhos um estudo da fabricação e da viabilidade de vidros de alto teor de sílica, realizados segundo um processo inicialmente proposto por Hood e Nordberg (2) para a fabricação do vidro denominado "Vycor". Vidros ternários de borossilicatos de sódio ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ) apresentam para determinadas composições e tratamento térmico uma separação em duas fases amorfas, evidenciadas pelo aparecimento de uma opalescência azulada. Uma das fases é rica em sílica e a outra é rica em óxido de sódio e óxido bórico. Essa última fase pode ser facilmente lixiviada em soluções ácidas, deixando uma estrutura porosa, interconectada, de alto teor de sílica (até 96%), com tamanho de poros entre 100 Å e 500 Å. Esses vidros porosos podem ser carregados por adsorção com soluções líquidas de rejeitos nucleares até cerca de 20-30% em peso. Um tratamento térmico posterior a 200°C, permite eliminar quase totalmente a água e entre 600-900°C os poros colapsam e incorporam definitivamente os rejeitos, formando um vidro compacto sólido de alta resistência química e física. Nesta primeira parte deste trabalho, descrevemos a fabricação de vidros borossilicatos de sódio e os tratamentos térmicos que conduzem à obtenção de vidros de alto teor de sílica. Apresentamos um estudo da cinética da separação de fase espinodal, realizado por microscopia eletrônica de varredura, tendo por objetivo conhecer o crescimento das microestruturas do vidro em função do tratamento térmico para se determinar as condições mais adequadas para a incorporação de soluções líquidas de rejeitos nucleares. Os resultados são analisados com a teoria de Lifschitz-Slyozov-Ardell. A incorporação dos rejeitos nucleares e a caracterização dos produtos finais através de testes físicos e químicos padronizados serão descritos na segunda parte deste trabalho<sup>(1)</sup>.

tamos um estudo da cinética da separação de fase espinodal, realizado por microscopia eletrônica de varredura, tendo por objetivo conhecer o crescimento das microestruturas do vidro em função do tratamento térmico para se determinar as condições mais adequadas para a incorporação de soluções líquidas de rejeitos nucleares. Os resultados são analisados com a teoria de Lifschitz-Slyozov-Ardell. A incorporação dos rejeitos nucleares e a caracterização dos produtos finais através de testes físicos e químicos padronizados serão descritos na segunda parte deste trabalho<sup>(1)</sup>.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Microestruturas de fases separadas e heterogêneas foram registradas em grande variedade de sistemas de vidros óxidos de composição binária e ternária. As composições que nós escolhemos para este estudo são do tipo  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , cujo diagrama de fase já conhecido<sup>(3)</sup> é mostrado na Figura 1. Os pontos representativos dos vidros fabricados estão indicados junto com a região de imiscibilidade do sistema ternário. As composições e os valores de dois parâmetros caracterizando os vidros, a temperatura crítica  $T_c$  e a temperatura de transição vítrea  $T_g$  estão resumidos na Tabela I.

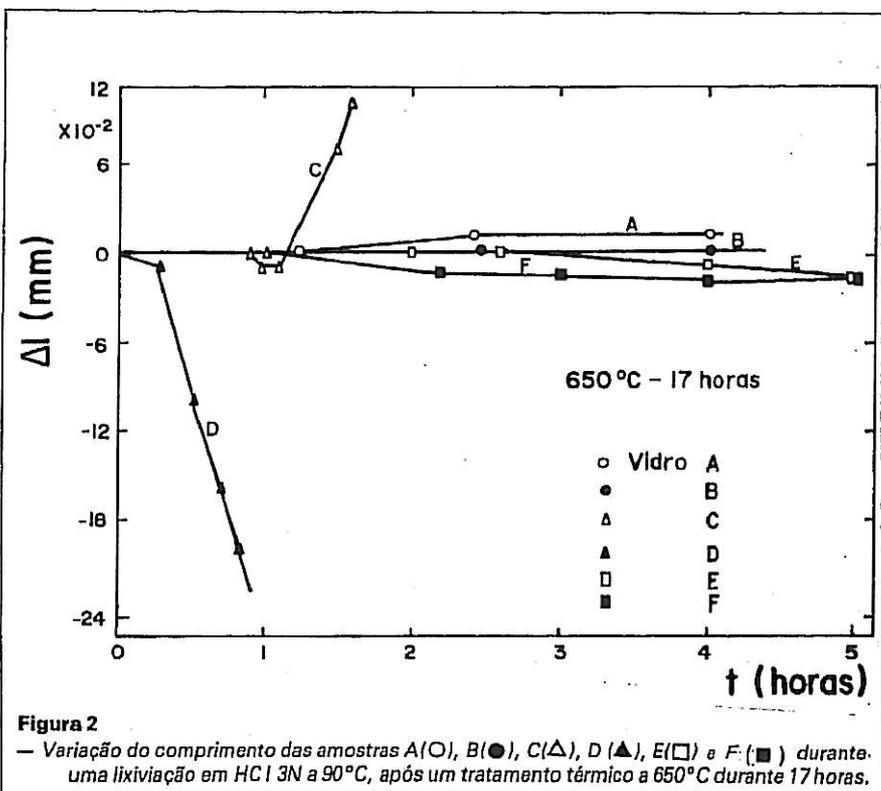


Para obter essas composições, foram misturados durante 3 horas, em um moedor de bolas, as quantidades requeridas de areia de alta qualidade e tratada em ácido quente da Mineração Jundu (Descalvado, SP); Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) da Boroquímica (Buenos Aires) e óxido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) p.a. da Merck. Os materiais homogeneizados (~1000g para cada vidro) foram fundidos em um cadinho de platina a ~1300°C por um período de tempo de 2 horas e depois, cuidadosamente, misturados a 60rpm durante 4 horas a 1200°C com um misturador de platina dentro de um forno de construção própria, usando 8 elementos Gobar LL da Carborundum (SP). O forno é alimentado por um transformador Bailestro de 15 KVA sob 50-100 V; sua potência é controlada e regulada por um regulador da Therma ligado a um termopar Pt-Pt10% Rh. Os vidros obtidos são retirados pelo fundo do forno por um sistema de elevador e foram ou rapidamente esfriados em um balde de água destilada gelada ou moldados em placas quadradas de 100mm x 100mm x 20mm, e lentamente esfriados até a temperatura ambiente dentro de um forno quadrado programável e regulável, de construção própria.

**Testes mecânicos** - Uma das características importantes para a utilização de vidros para a armazenagem de rejeitos nucleares é a sua resistência mecânica durante a sua lixiviação em HCl 3N a 90°C, i.e. durante a fase de obtenção das matrizes porosas de alto teor de sílica. Certas amostras aumentam de volume, enquanto outras diminuem de volume. Se as alterações são grandes, o vidro lixiviado não permanece monolítico, quebrando-se em vários pontos. Por isso e a fim de encontrarmos as composições melhores para os trabalhos futuros, realizou-se um estudo das alterações do comprimento das amostras sob diversas condições de tratamento térmico durante a lixiviação.

Amostras dos vidros foram cortadas em peças de 100 x 10 x 3mm<sup>3</sup> e suas contrações e dilatações foram medidas com um dilatômetro, realiza-

Vidros	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$T_c$ (°C) (4)	$T_g$ (°C) (5)
A	60	8	32	740	455
B	65	8	27	730	475
C	55	8	37	732	—
D	55	10	35	711	—
E	60	10	30	736	490
F	65	10	25	680	508
G	55	12	33	650	—
H	60	12	28	620	520



do em quartzo fundido. Este aparelho realizado em nossa oficina de vidros, não apresenta nenhuma alteração em suas dimensões durante o aquecimento a 90°C. As amostras foram envelhecidas por vários tempos às temperaturas entre 600°C e 700°C. A Figura 2 mostra um exemplo típico da variação de comprimento das amostras de vidros A, B, C, D, E e F, previamente tratados a 650°C, durante 17 horas, em função do tempo de lixiviação em HCl 3N a 90°C. Embora estas medidas não tenham conduzido a resultados sempre claros, algumas conclusões tornaram-se evidentes e

influíram na escolha de determinadas composições. Os vidros C e D, por exemplo, sempre sofreram grandes alterações de comprimento durante a lixiviação. Os vidros A, B, E, F, G e H apresentaram boa estabilidade, mas os titulados F, G, H têm uma temperatura crítica baixa e uma temperatura de transição vítrea alta (Tabela I).

Como a separação de fase ocorre entre essas duas temperaturas, achamos melhor estudar daqui para frente os vidros A e B, que apresentam um maior intervalo de temperatura entre  $T_g$  e  $T_c$ .

**Separação de fase** - O fenômeno de separação de fase foi estudado, usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando os equipamentos da Cambridge, do Laboratório de Ciências dos Materiais, da Universidade Federal de São Carlos e da Jeol, do CETEC de Belo Horizonte. Para isso, amostras dos vidros A e B, esfriadas rapidamente, foram tratadas termicamente no ar, a temperaturas de 580°C, 600°C, 620°C e 640°C, por vários tempos de envelhecimento, de 1, 4, 10, 20, 50 e 100 horas. Para observação no MEV, as amostras (10 x 5 x 5mm<sup>3</sup>) foram quebradas pela metade, a fim de observar uma superfície interna da mesma e evitar as possíveis alterações nas camadas superficiais durante o tratamento térmico. Após um banho rápido em ácido (tipicamente 8 segundos em HF diluído a 2,5%) para corroer a fase solúvel dos vidros e fornecer o contraste necessário da imagem, as amostras foram lavadas em água destilada, secadas e recobertas por uma camada de ouro (tipicamente 500Å —

200Å) numa evaporadora Balzers BAK 600. Um exemplo de micrografias obtidas é mostrado nas Figuras 3 a 5 para o vidro B, tratado a 620°C, durante respectivamente 10 horas (aumento x 86000), 20 horas (aumento x 60000) e 50 horas (aumento x 60000).

As microestruturas foram analisadas quanto a interconectividade, volume fracionário e tamanho das fases. Esse último parâmetro foi obtido, seguindo uma maneira sugerida por Simmons et al<sup>(6)</sup>. Uma linha reta de comprimento  $l$  é traçada ao acaso sobre a fotografia da amostra e conta-se o número  $n$  de vezes que esta linha intercepta os contornos das fases. A distância média entre as fases  $r$  para um número  $n$  grande ( $50 < n < 100$ ) é fornecido pela relação

$$\bar{r} = \frac{l}{n-1}$$

Esse processo foi repetido muitas vezes para termos uma boa estatística e os valores de  $\bar{r}$  encontrados são

resumidos na Tabela II. O desenvolvimento de uma microestrutura de uma nova fase em função do tempo de envelhecimento  $t$  a uma dada temperatura  $T$  foi considerado, teoricamente, por Lifshitz e Slyozov<sup>(7)</sup>. Eles mostraram, considerando uma solução sólida supersaturada, onde efeitos de difusão tornam possível a formação de grãos de uma fase, que o tamanho médio das partículas da nova fase é dado por:

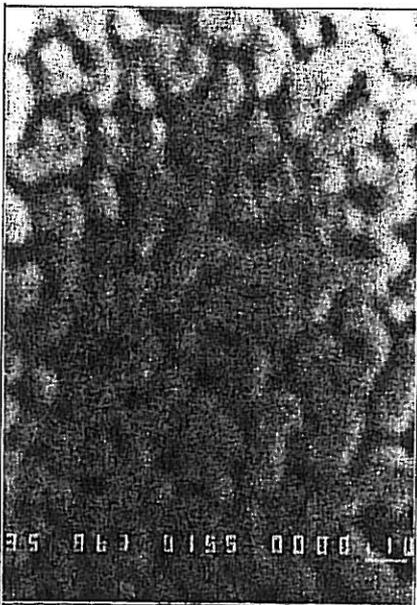
$$\bar{r}^3 = \frac{4}{9} D\alpha T$$

onde  $D$  é um coeficiente de difusão, e:

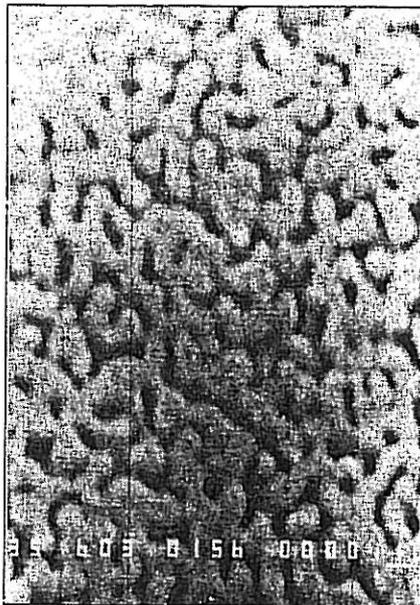
$$\alpha = \frac{2\sigma}{RT} V C_\infty$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial entre as fases,  $V$  o volume molar do soluto,  $C_\infty$  a concentração da solução saturada e  $R$  a constante dos gases perfeitos.

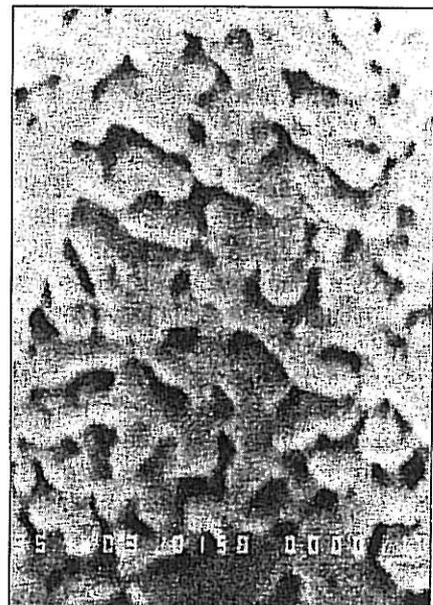
Nesse processo, núcleos da nova fase são inicialmente produzidos; eles



**Figura 3** - Fotografia das microestruturas da separação de fase do vidro B tratado termicamente no ar a 650°C durante 10 horas. O aumento é de 86.000X e o traço branco à direita e abaixo da fotografia corresponde a 1μm. As partes pretas correspondem à fase solúvel removidas da superfície enquanto a estrutura interconectada clara é a fase rica em sílica (~95%).



**Figura 4** - Fotografia das microestruturas da separação de fase do vidro B tratado termicamente no ar a 620°C durante 20 horas. O aumento é de 60.000X e o traço branco à direita e abaixo da fotografia corresponde a 1μm. As partes pretas correspondem à fase solúvel removidas da superfície enquanto a estrutura interconectada clara é a fase rica em sílica (~95%).



**Figura 5** - Fotografia das microestruturas da separação de fase do vidro B tratado termicamente no ar a 620°C durante 50 horas. O aumento é de 60.000X e o traço branco à direita e abaixo da fotografia corresponde a 1μm. As partes pretas correspondem à fase solúvel removidas da superfície enquanto a estrutura interconectada clara é a fase rica em sílica (~95%).

crescem diretamente do meio supersaturado (nucleação e crescimento). Em seguida, quando as partículas formadas atingem um certo tamanho e quando o grau de supersaturação do sistema diminui, a valores muito pequenos, o crescimento dos grãos maiores da nova fase é realizado pela incorporação dos grãos menores (estágio de coalescência ou processo de "coarsening"). A relação (B) somente é válida quando a fração de volume da menor fase  $\sigma$  é pequena o suficiente para que a distância média entre os centros das partículas seja grande, comparada com as dimensões das partículas. Num processo de "coarsening" espera-se que esta fração de volume influencie-o, porque a cinética do processo é agora controlada pela difusão do soluto, desde as partículas menores, que se estão dissolvendo até as maiores que estão crescendo. Como a fração de volume cresce, a separação média entre as partículas de um dado tamanho médio decresce e os caminhos para a difusão tornam-se mais curtos; assim as taxas de "coarsening" devem crescer com o acréscimo da fração de volume. A fim de introduzir este efei-

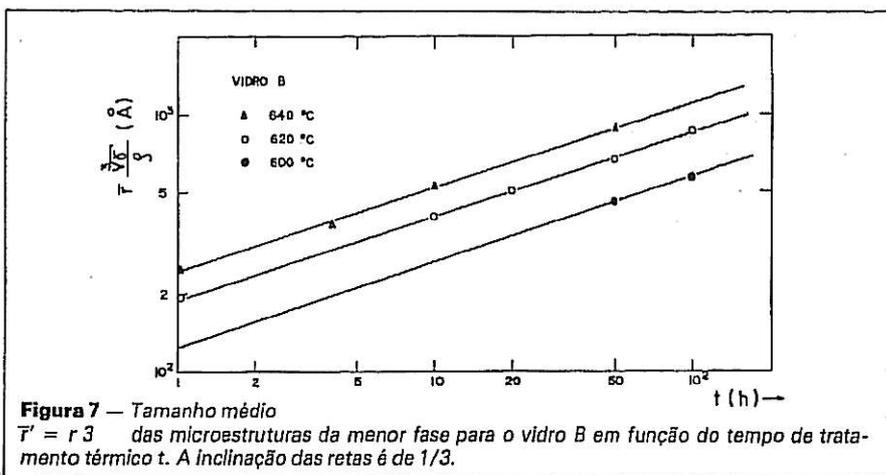
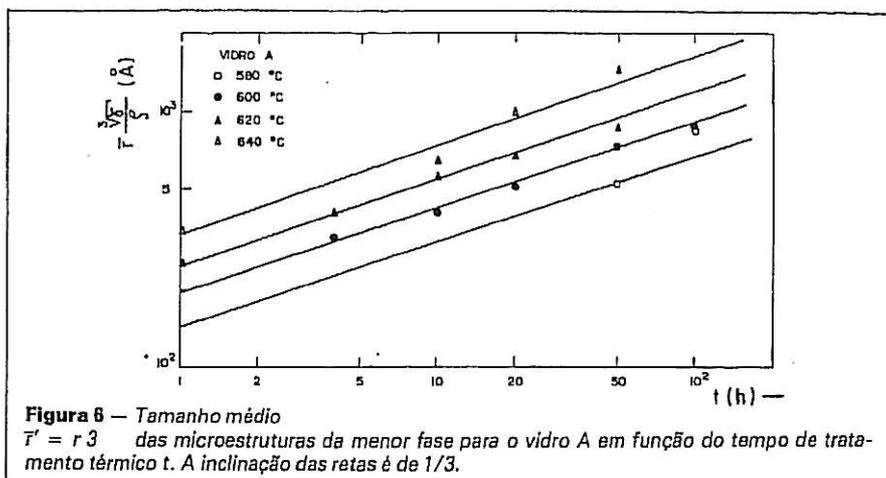


Tabela II															
Valores dos parâmetros obtidos para o vidro A e B após tratamento térmico (veja o texto para a definição dos parâmetros).															
VIDRO A								VIDRO B							
T(°C)	t(h)	$\bar{r}$ (Å)	$\phi$	$\bar{\rho}$	$\gamma(\phi)$	$N_L(\mu m^{-1})$	$N_S(\mu m^{-2})$	$\bar{r}$ (Å)	$\bar{r}$ (Å)	$(\phi)$	$\bar{\rho}$	$\gamma(\phi)$	$N_L(\mu m^{-1})$		$\Delta r(\text{Å})$
580 (853K)	50	655	0,354	0,911	0,378			297							
	100	1033	0,322	0,913	0,408			576							
600 (873K)	4	395	0,321	0,913	0,408	8,1		202							
	10	524	0,334	0,913	0,396	6,7		218							
	20	661	0,391	0,910	0,348	5,9		278							
	50	966	0,418	0,909	0,329	4,3		325	577	0,348	0,911	0,383			312
	100	1145	0,399	0,900	0,341	3,5		521	738	0,388	0,910	0,350			346
620 (893K)	1	325	0,367	0,911	0,367	11,3	250	187	229	0,246	0,918	0,506	10,5	275	131
	4	510	0,333	0,912	0,396	6,5	126	271	—	—	—	—	—	—	—
	10	698	0,360	0,911	0,372	5,1	94	290	508	0,341	0,912	0,390	6,7	110	308
	20	855	0,380	0,910	0,358	4,5	56	386	617	0,317	0,913	0,413	5,2	72	296
	50	1154	0,471	0,908	0,300	4,0	38	565	825	0,316	0,913	0,415	3,7	45	352
640 (913K)	100	1324	0,440	0,908	0,315	3,4	30	397	1063	0,313	0,913	0,418	3,0	25	801
	1	418	0,318	0,913	0,412	7,6	126	221	316	0,340	0,912	0,390	10,6	250	163
	4	—	—	—	—	—	—	—	481	0,360	0,911	0,372	7,4	92	185
	10	816	0,382	0,910	0,358	4,7	48	343	684	0,384	0,910	0,354	5,6	72	379
	20	1267	0,389	0,900	0,350	3,1	23	880	—	—	—	—	—	—	—
50	1504	0,323	0,913	0,408	3,3	16	470	1129	0,372	0,910	0,363	3,3	28	576	

TABELA III

Valores de  $E$  (Kcal/mol) e  $A_0$  ( $\text{\AA}^3/\text{h}$ ) descrevendo a taxa de crescimento das microestruturas em função da temperatura para três vidros tipo  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .

Amostra	$\Delta E$ (Kcal/mol)	$A_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{h}$ )
Vidro A ( $60\text{SiO}_2\text{-}32\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Na}_2\text{O}$ )	70	$2.2 \cdot 10^{24}$
Vidro B ( $65\text{SiO}_2\text{-}27\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Na}_2\text{O}$ )	92	$2.2 \cdot 10^{29}$
Vidro ( $70\text{SiO}_2\text{-}23\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}$ ) (6)	97	$1.0 \cdot 10^{31}$

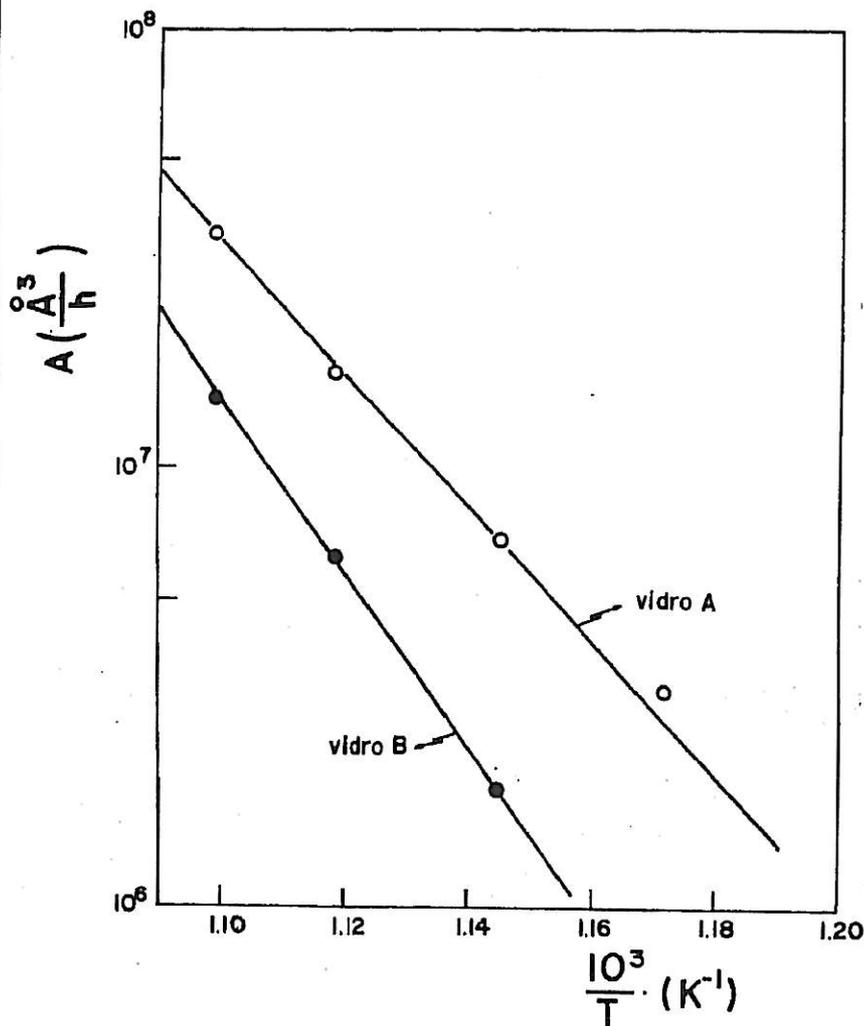


Figura 8 - Comportamento do tipo Arrhenius da taxa de crescimento em função da temperatura  $A(T) = 3 \alpha DV \cdot A \exp(-E/RT)$  para os vidros A e B.

to da fração de volume  $\phi$  sobre a cinética de "coarsening" por difusão controlada, Ardell<sup>(8)</sup> fez considerações a respeito da geometria da difusão, postulando que uma partícula de raio  $r$  age como uma fonte de átomos de soluto se está crescendo ou como sumidouro se está dissolvendo; em outros termos, o crescimento ou a dissolução da partícula depende da razão entre a concentração no contorno da partícula da nova fase e o valor da concentração a grande distância dela, independentemente da geometria da difusão. O resultado teórico é o seguinte:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}^3(t=0) = 3\alpha DV \frac{\rho^3(\phi)}{\gamma(\phi)} t \quad (D)$$

onde  $\rho(\phi)$  e  $\gamma(\phi)$  são funções da fração de volume. Esse resultado se aproxima do resultado de Lifshitz-Slyozov para valores de  $O$  desprezíveis.

A Tabela II indica também a fração de volume  $\phi$ , assim como os valores dos parâmetros  $O$  e  $O$  tabelados por Ardell<sup>(7)</sup> para o vidro A e B. A fração de volume  $\phi$  foi calculada diretamente das fotografias, somando-se os tamanhos das estruturas medidas e dividindo pelo comprimento total das linhas traçadas sobre a mesma. Esta fração linear foi igualada a uma fração de volume e que, apesar do erro que este procedimento acarreta, permite observar seu comportamento com o tratamento térmico. Desprezando  $r^3(t=0)$ , podemos reescrever a relação (D) de Ardell, como:

$$\bar{r}^3 \frac{\gamma(\phi)}{\rho^3(\phi)} = A(T) \cdot t$$

com  $A(T) = 3\alpha DV$

Os gráficos em papel di-log

$\bar{r}^3 \frac{\gamma^{1/3}(\phi)}{\rho(\phi)}$  versus  $t$  mostrados nas Figuras 6 e 7, mostram que os vidros A e B seguem as Leis de Lifshitz-Slyozov-Ardell. Todas as retas desenhadas têm uma inclinação de 1/3. O coeficiente  $3 \alpha DV$  é uma função da temperatura.

A Figura 8 mostra uma representação

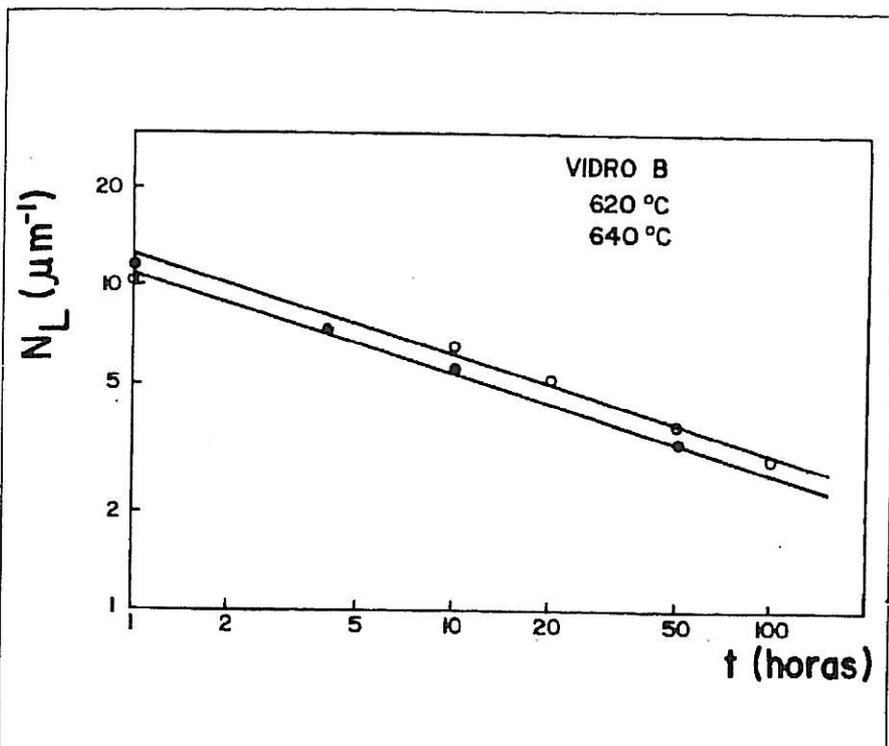


Figura 9 - Número de partículas por unidade de comprimento  $N_L$  em função do tempo de tratamento térmico para o vidro B.

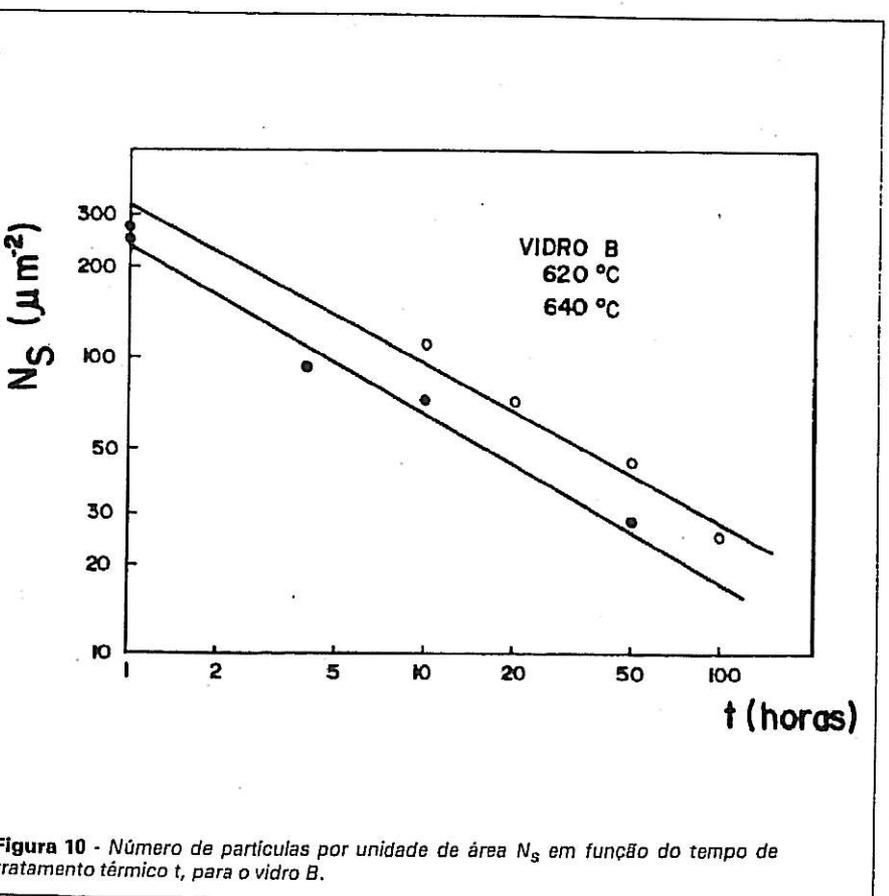


Figura 10 - Número de partículas por unidade de área  $N_S$  em função do tempo de tratamento térmico  $t$ , para o vidro B.

da função  $A(T)$  para os dois vidros obtidos a partir dos resultados da Tabela II. A figura sugere que a taxa de crescimento segue um comportamento de Arrhenius do tipo :

$$A(T) = A_0 \exp \left( - \frac{\Delta E}{RT} \right)$$

(6)

Os valores obtidos para  $A_0$  e  $\Delta E$  para os vidros A e B, assim como um vidro obtido por Simmons et al<sup>(6)</sup>, encontram-se na Tabela III.

É interessante notar que a energia de ativação, assim como o termo pré-exponencial descrevendo o processo de difusão aumentam à medida que aumenta a concentração de  $\text{SiO}_2$  ou diminui a concentração de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Na Tabela II estão também resumidos os valores do número de microestruturas por unidade de comprimento real da amostra  $N_L$  e o número de estruturas por unidade de área  $N_S$ .  $N_L$  foi calculado contando o número de regiões da fase menor, que são interceptadas por linhas traçadas sobre as fotografias e dividindo o número de regiões contadas pelo comprimento total das linhas. A Figura 9 mostra o exemplo do vidro B. Um resultado similar é obtido para o vidro A. Acharmos que  $N_L$  varia com  $t$  elevado a um expoente entre  $-1/4$  e  $-1/3$ , bastante próxima da relação teórica  $N_L = N_{L_0} \exp t^{-1/3}$ . O valor de  $N_S$  foi calculado contando o número de região da menor fase contidas em uma área determinada sobre as fotografias. Teoricamente  $N_S$  deve ser proporcional a  $t^{-1/2}$  o que é verificado experimentalmente na Figura 10. Podemos, assim, afirmar com bastante segurança, que o número de partículas por unidade de volume deve ser proporcional a  $t^{-1}$  em bom acordo com a lei da Difusão Controlada. Uma última análise dos resultados é mostrada como exemplo, na Figura 11, onde a distribuição dos tamanhos das microestruturas da fase menor rica em Boro e Sódio foi calculada para cada tempo e cada temperatura dos tratamentos térmicos. Os vidros A e B apresentam um comportamento similar a cada temperatura do tratamento térmico. As larguras das distribuições aumentam

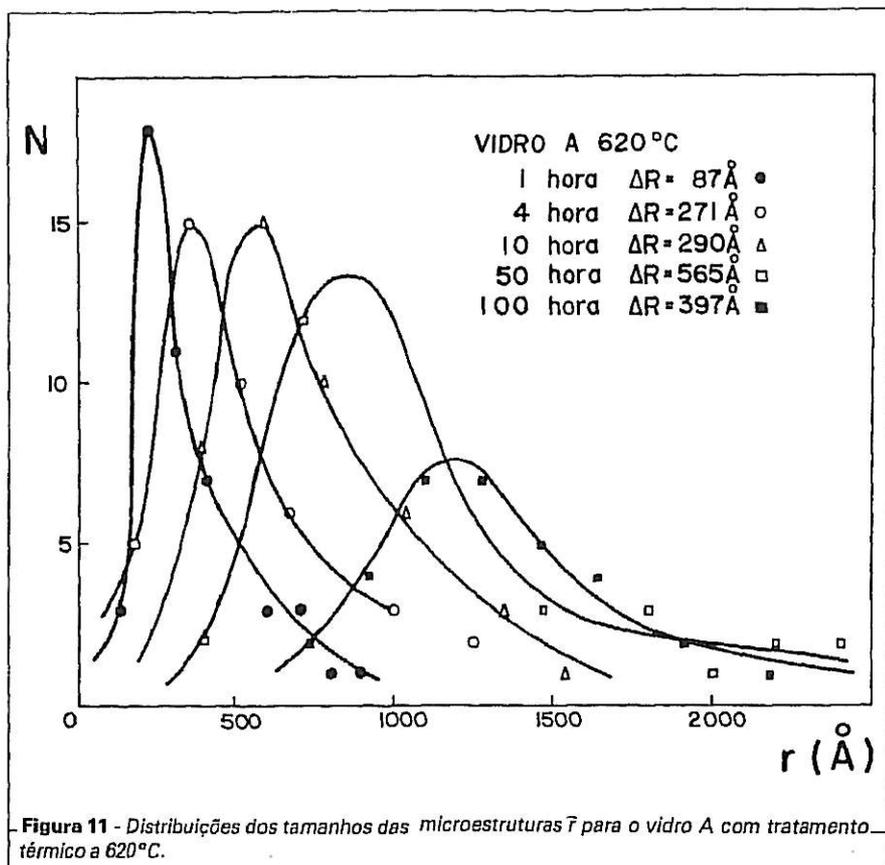


Figura 11 - Distribuições dos tamanhos das microestruturas  $\bar{r}$  para o vidro A com tratamento térmico a 620°C.

com o tempo de tratamento térmico, i.e., a heterogeneidade dos valores medidos de  $r$  crescem paralelamente ao acréscimo do valor médio da dimensão linear das microestruturas  $r$ .

### CONCLUSÕES

Apresentamos um estudo da fabricação e da caracterização de vidros ternários de boro silicato de sódio, que apresentam uma separação

de fase sob tratamento térmico adequado. A cinética do processo de separação de fase foi verificada através da teoria da difusão controlada de Lifshitz-Slyozov-Ardell, para dois vidros, cujas composições eram (em % peso)  $60\text{SiO}_2\text{-}32\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Na}_2\text{O}$  (vidro A) e  $65\text{SiO}_2\text{-}27\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Na}_2\text{O}$  (vidro B). A taxa de crescimento das microestruturas pode ser descrita em função da temperatura, por uma relação de Arr-

henius, do tipo  $A(T) = A_0 \exp(-\Delta E/RT)$  onde  $\Delta E = 70 \text{ Kcal/mol}$  e  $A_0 = 2.2 \cdot 10^{24} \text{ \AA}^3/\text{h}$  para o vidro A e  $\Delta E = 92 \text{ Kcal/mol}$  e  $A_0 = 2.2 \cdot 10^{29} \text{ \AA}^3/\text{h}$  para o vidro B.

Podemos também afirmar que o número de partículas por unidade de volume para uma dada temperatura é proporcional ao inverso do tempo de tratamento térmico. Os resultados referentes às larguras das distribuições tornam aconselhável um tratamento térmico durante um tempo mais curto, de modo que se obtenha poros com uma distribuição mais fina e uma dimensão média de até  $500 \text{ \AA}$ . Esses resultados fornecem subsídios importantes para o trabalho efetuado em paralelo, sobre o estudo da solidificação e da lixiviação dos vidros para o armazenamento de rejeitos nucleares e que é objeto da segunda parte deste artigo (1).

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro das seguintes instituições, que tornaram possível a realização deste trabalho: Comissão Nacional de Energia Nuclear — CNEN (processos n.ºs 103455/82 e 102216/83), CAPES — Programa PICD, CNPq e FINEP, assim como a colaboração proveitosa dos Profs. Drs. C. Greene (Alfred University), E. Zanotto (Universidade Federal de São Carlos) e R. Braga, do CETEC de Belo Horizonte e A. Craievich (IFQSC/USP).

Registro na ABC — Trabalho n.º 246

### REFERÊNCIAS

- (1) Santos, D.I. dos, Ventura, P.C.S. e Aegerter, M.A. - Vidros porosos de alto teor de sílica para armazenamento de rejeitos nucleares. Solidificação, caracterização e lixiviação. Revista Cerâmica (submetido).
- (2) Hood, A.P. e Nordberg, M.E. - US Patent 2.106744 (1938).
- (3) Macedo, A.P., Simmons, C.V., Tran, D.C., Lagakos, N., Simmons, J.H. - US Patent 4.312.774 (1982).
- (4) Haller, W., Blackburn, D.H., Wagstaff, F.E. e Charles, R.J. "Metastable immiscibility surface in the system  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1), 34 (1970).
- (5) Mazurin, O.V. e Strettsina, M.V. - "Determination of tie-line directions in the metastable phase-separation regions of ternary systems" - J. Non Cryst. Solids. 11, 199 (1972).
- (6) Simmons, J.H., Mills, S.A. e Napolitano, A. - Viscous flow in glass during phase separation" - J. Amer. Ceram. Soc. 57 (3), 109 (1974).
- (7) Lifshitz, I.M. e Slyozov, V.V. - "The kinetics of precipitation from super saturated solid solutions" - J. Phys. Chem. Solids, 19, (1), 35 (1961).
- (8) Ardell, H.J. - "The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations" - Acta. Metall. 20, 61 (1972).