

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНОЙ КОРДИЕРИТОВОЙ И КОРДИЕРИТОЦИРКОНОВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ РАО

С.Ю. Саенко, Е.А. Светличный, Е.Г. Ледовская, А.А. Захарченко, Л.Н. Ледовская, Г.А. Холомеев, Р.В. Тарасов, А.В. Зыкова

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

Проведены исследования влияния облучения на структуру и физико-механические свойства защитной кордиеритовой ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) и кордиеритоциркононой керамики ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + \text{ZrSiO}_4$) для изоляции радиоактивных отходов (РАО). С использованием компьютерного моделирования определена необходимая поглощенная доза γ -облучения, набираемая керамическим корпусом (инженерным барьером), который выполнен из исследуемого материала и заполнен цементной матрицей, полученной отверждением жидких РАО с активностью 1 Ки/л по ^{137}Cs . Показано, что доза облучения 1 МГр не приводит к ухудшению свойств исследуемого керамического материала.

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации АЭС образуются значительные количества РАО высокой, средней и низкой удельной активности. В среднем, в зависимости от мощности и типа реакторной установки, за год образуется от 0,15 до 0,35 м³ жидких и от 0,1 до 0,3 м³ твердых РАО на 1 МВт электрической мощности [1].

Общепринятым подходом к локализации РАО является принцип создания системы защитных инженерных барьеров. Основными требованиями, обеспечивающими надежную изоляцию РАО в инженерном барьере, являются коррозионная и радиационная стойкости материала контейнера.

В ННЦ ХФТИ традиционно проводятся исследования по разработке процессов получения керамических и стеклокерамических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов [2–4]. Одним из перспективных материалов для изготовления контейнеров является высокоплотная оксидная керамика на основе кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), которая имеет достаточно хорошие механические свойства, обладает высокой химической стойкостью, стойкостью к термическим и термоударным нагрузкам и др. [5].

Существенного улучшения свойств керамики на основе кордиерита достигают путем введения различных модифицирующих добавок. Наиболее прочные композиты могут быть получены в смесях кордиерита с цирконом (ZrSiO_4).

Добавление диоксида циркония при синтезе кордиерита благоприятствует образованию циркона, характеризующегося близкими теплофизическими и физико-химическими свойствами к кордиериту. Введение в кордиеритовые массы ZrO_2 в количестве 5...15% способствует расширению интервала спекания керамики [6–8].

Эффективным способом повышения свойств кордиеритовой керамики является введение модифицирующей добавки диоксида циркония (ZrO_2) путем насыщения исходной кордиеритовой смеси

водным раствором оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) с последующей термообработкой. В результате проведенных ранее исследований [9] показано, что кордиеритоциркононая керамика обладает более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с чистым кордиеритом.

Целью работы являлось исследование влияния γ -облучения на структуру и физико-механические свойства кордиеритовой и кордиеритоциркононой керамики.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изготовления кордиерита в качестве исходных материалов использовали химически чистые оксиды Al_2O_3 , MgO и SiO_2 в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу кордиерита. Для изготовления кордиеритоциркононой керамики в качестве добавки, содержащей цирконий, использовали оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Смешивание материалов осуществляли в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (ФРГ) в течение 2 ч со скоростью 150 об./мин. Подготовленную смесь обжигали в муфельной печи «Nabertherm P310» (ФРГ) при температуре 1000 °С с выдержкой в течение 1 ч. Термообработанные материалы измельчали в планетарной мельнице со скоростью 200 об./мин до преобладающего размера частиц < 5 мкм с учетом установленных в работе [10] параметров. Формование образцов осуществляли холодным прессованием с давлением 80 МПа.

Спекание образцов кордиерита из смеси оксидов проводили при температуре 1400 °С с выдержкой в течение 1 ч.

Определение открытой пористости и относительной плотности осуществляли стандартными методами согласно ГОСТ 473.4-81.

Определение механической прочности образцов проводили методом диаметального сжатия [11].

Для определения термостойкости использовали стандарт EN 820-3:2004, в соответствии с которым термостойкость характеризовали перепадом темпе-

ратур ΔT , при котором происходило появление трещин в образцах.

Фазовый состав материалов после термообработки исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-1,5, в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с никелевым фильтром).

Исследовали микроструктуры полученных керамических образцов на сканирующем электронном микроскопе JEM-7001 F.

Имитационное облучение образцов проводили на линейном ускорителе электронов КУТ-1 в поле тормозного излучения с энергией γ -квантов $\sim 5 \text{ МэВ}$ ($E_{\text{max}} = 10 \text{ МэВ}$) до максимальной дозы 1 МГр.

Расчет поглощенной дозы, набираемой кордиеритоцирконовым контейнером, внутри которого находится матрица отвержденных цементированием жидких РАО, выполнен с помощью универсального пакета моделирования взаимодействия ионизирующих излучений с веществом Geant 4 [12]. Расчет основывается на предположении, что цементная матрица обладает удельной активностью 1 Ки/л по ^{137}Cs , который вносит основной вклад в дозу излучения, поглощенную керамическим корпусом. Область поглощенных доз, при которых изучалось изменение механической прочности облученных кордиеритовых образцов, соответствовала дозам, накапливающимся в материале при сроках его хранения до снижения исходной активности примерно в 100 раз. В расчетах учитывался элементный состав кордиерита и цемента, плотность цементной матрицы составляет $2,24 \text{ г/см}^3$ [13, 14], а плотность исследуемых образцов кордиеритовой керамики принята равной $2,8 \text{ г/см}^3$, что соответствует средней плотности исследуемых образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На примере стандартной металлической бочки объемом 200 л произведен расчет поглощенной дозы за 300 лет эксплуатации кордиеритового контейнера, содержащего цементированные РАО с начальной активностью 1 Ки/л по ^{137}Cs . Расчетная схема керамического контейнера и его размеры приведены на рис. 1.

По предварительной оценке для активности цементной матрицы 10^{-3} Ки/л двухсотлитровая бочка из кордиерита с толщиной стенки 10 см может за первый год накапливать около 1,2 кГр (по ^{137}Cs). Дальше с уменьшением активности цезия скорость набора поглощенной дозы γ -излучения падает [14, 15].

На рис. 2 показано изменение поглощенной дозы γ -излучения в цементной матрице и керамическом контейнере от времени хранения РАО. Как видно из рисунка, за период полураспада радионуклида (30,17 лет) поглощенная доза в цементной матрице достигает величины $\sim 1 \text{ МГр}$, а при практически полном спаде активности (за 150 лет) – за пять ука-

занных временных отрезков времени ($\approx 1,8 \text{ МГр}$). После 180 лет поглощенная доза остается практически неизменной. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что для контейнера РАО из кордиерита на рубеже 50 лет поглощенная доза составляет около 0,85 МГр, на рубеже 75 лет – около 1,0 МГр. Исходя из этого осуществляли имитационное облучение образцов керамического материала.

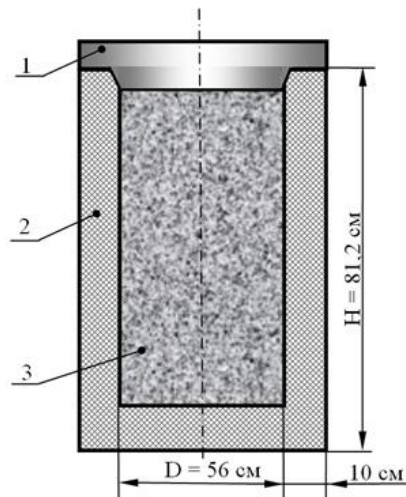


Рис. 1. Схема керамического контейнера для расчета поглощенной дозы радиации за время эксплуатации 300 лет:

1 – крышка; 2 – керамический контейнер;
3 – цементная матрица с начальной активностью 1 Ки/л по ^{137}Cs

Для проведения испытаний на радиационную стойкость были изготовлены опытные образцы из кордиерита и кордиеритоцирконовой керамики.

Рентгенофазовый анализ полученных кордиеритовых образцов (рис. 3,а) показывает наличие основной идентифицируемой фазы – кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Рентгенофазовый анализ образцов на основе кордиеритоцирконовой керамики (см. рис. 3,б) показал наличие преобладающих фаз – кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) и циркона (ZrSiO_4), полученного в результате взаимодействия диоксидов циркония ZrO_2 и оксида кремния SiO_2 , а также небольшое количество второстепенных неидентифицированных фаз.

В таблице приведены физико-механические свойства керамических образцов до и после γ -облучения. Из таблицы видно, что образцы кордиеритовой керамики имеют: открытую пористость – 10...15%, относительную плотность – 85%, предел прочности при сжатии – 70...80 МПа, термостойкость – 400 °С, а образцы кордиеритоцирконовой керамики характеризуются более высокими значениями: открытая пористость – 1...3%, относительная плотность – 95%, предел прочности при сжатии – 120 МПа, термостойкость – 500 °С.

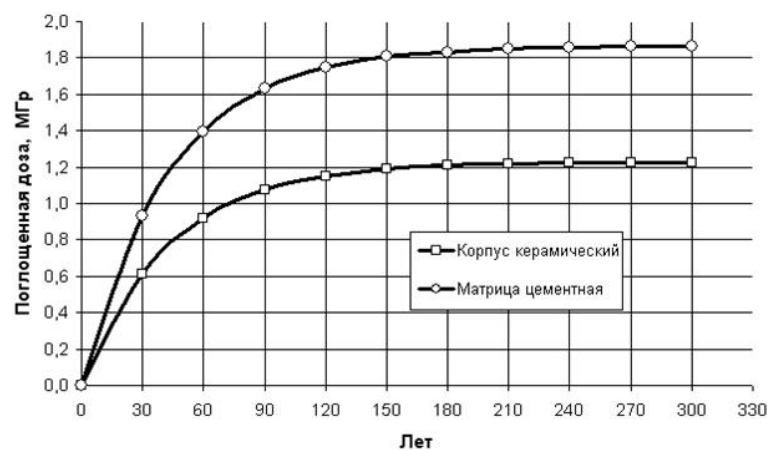


Рис. 2. Зависимости поглощенной дозы в цементной матрице и керамическом контейнере от времени (цементированные радиоактивные отходы с начальной активностью 1 Ки/л по ^{137}Cs . Энергия γ -кванта 0,662 МэВ, период полураспада 30,17 лет)

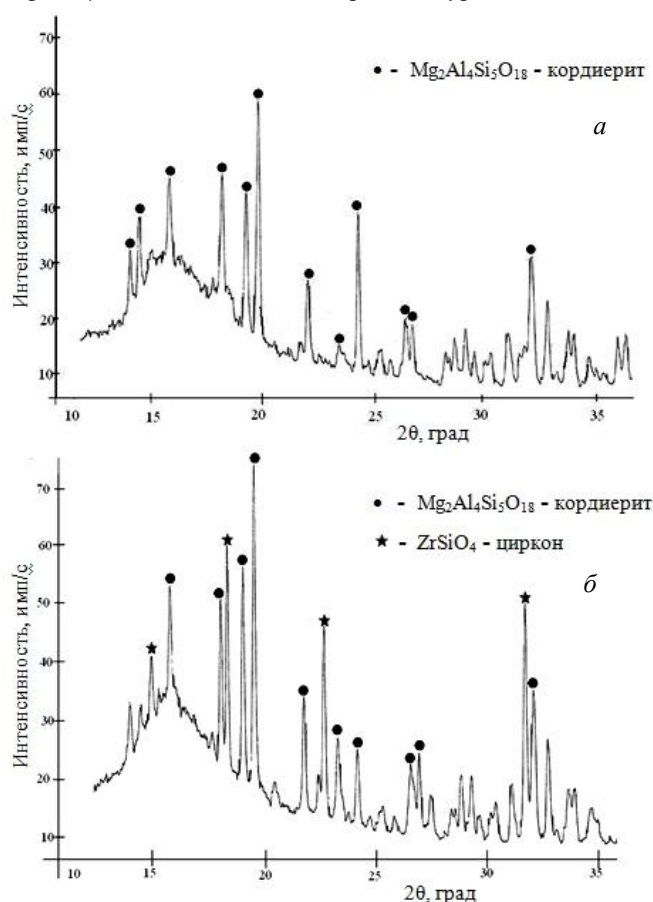


Рис. 3. Рентгенограммы образцов на основе: а – кордиерита, б – кордиеритоцирконового керамики

Физико-механические свойства керамических образцов до и после γ -облучения

Состав образцов	Открытая пористость, %		Относительная плотность, %		Предел прочности при сжатии, МПа		Термостойкость, ΔT , °С	
	до	после	до	после	до	после	до	после
	облучения		облучения		облучения		облучения	
Кордиерит	10...15	12	85	85	70...80	70	400	400
Кордиерито-цирконовая керамика	1...3	3	≥ 95	95	120	115	500	500

Из приведенных в таблице данных видно, что образцы двух составов, облученные до максимальной поглощенной дозы 1 МГр, имеют характеристи-

ки, близкие к таким же, как и до облучения. Это значит, что облучение образцов до максимальной поглощенной дозы 1 МГр не привело к ухудшению

физико-механических свойств исследуемых материалов. Электронно-микроскопическое исследование кордиеритоцирконовой керамики показало, что повышенные показатели механических свойств определяются ее плотной мелкокристаллической структурой, представленной в основном кордиеритовой составляющей и равномерно распределенным цирконом. На рис. 4 показана микроструктура образцов до и после γ -облучения. Микроструктура кордиеритовой керамики содержит зерна кордиерита призма-

тической формы с преобладающим размером 2...3,5 мкм, а кордиеритоцирконовая керамика помимо зерен кордиерита содержит зерна циркона размером 0,5...1,5 мкм, размеры пор порядка 0,5 мкм. Как видно из рисунка, γ -облучение слабо повлияло на структуру материала образцов из чистого кордиерита. На рисунке микроструктуры образцов кордиерита с цирконом после γ -облучения наблюдается незначительное увеличение количества мелкокристаллической фазы $ZrSiO_4$.

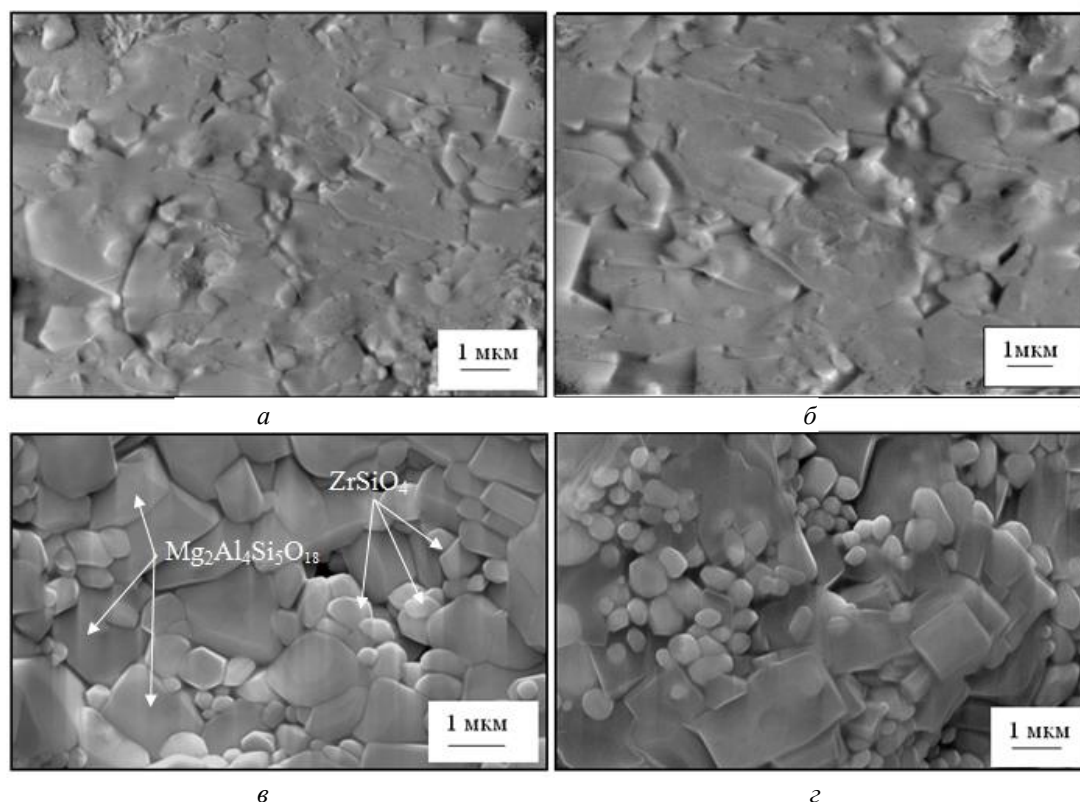


Рис. 4. Микроструктура керамических образцов: а, б – кордиерит соответственно до и после γ -облучения; в, г – кордиерит с цирконом соответственно до и после γ -облучения

ВЫВОДЫ

Произведен расчет поглощенной дозы γ -излучения материалом керамического контейнера из кордиерита за 300 лет его эксплуатации при хранении цементированных РАО с начальной активностью 1 Ки/л по ^{137}Cs .

Проведено имитационное облучение образцов из кордиеритовой керамики и керамики состава кордиерит + циркон в поле тормозного γ -излучения до максимальной поглощенной дозы 1 МГр.

Показано, что доза облучения 1 МГр не приводит к ухудшению свойств исследуемых керамических материалов.

Результаты электронной микроскопии и физико-механических исследований керамических образцов до и после γ -облучения позволяют утверждать о тенденции роста теплофизических и физико-механических свойств кордиеритоцирконовой керамики в сравнении с кордиеритовой.

Полученная кордиеритоцирконовая керамика является перспективной для применения в качестве защитного материала при обращении с РАО.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. П.И. Иванов. Радиоактивные отходы. Переработка и захоронение // *Атомная техника за рубежом*. 1992, №9, с. 17-19.
2. С.В. Габелков, Д.С. Логвинков, С.Ю. Саенко, Р.В. Тарасов, Г.А. Холмогоров. Получение стеклокерамических и керамических материалов для изоляции радиоактивных отходов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (13)»*. 2003, №5, с. 172-174.
3. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Е.П. Березняк, А.В. Пилипенко, А.Г. Миронова, В.В. Макаренко. Спекание магний-алюминиевой шпинели – инертной матрицы для изоляции высокоактивных отходов // *Проблемы безопасности атомных станций и Чернобыля*. 2008, в. 10, с. 85-89.
4. Е.В. Рудычев, С.Ю. Саенко, М.А. Хажмурадов. Моделирование радиационных характеристик композитных керамик для контейнеров хранения радиоактивных отходов // *Ядерная та радіаційна безпека*. 2010, в. 3, с. 41-47.

5. Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев. *Кордиерит – перспективный керамический материал*. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1999, с. 166.
6. Y.J. Oh, T.S. Oh, H.J. Yang. Microstructure and mechanical properties of cordierite ceramics toughened by monoclinic of zirconia // *Journal of Materials Science*. 1991, v. 26, issue 23, p. 6491-6495.
7. K. S. Chan, D. P. Nicolella, B. R. Furman, S. T. Wellinghoff, H. R. Rawls, and S. E. Pratsinis. Fracture toughness of zirconia nanoparticle-filled dental composites // *Journal of Materials Science*. 2009, v. 44, issue 22, p. 6117.
8. I. Wadsworth, J. Wang, R. Stevens. Zirconia toughened cordierite // *Journal of Materials Science*. 1990, N 25, p. 3982-3989.
9. Е.Г. Ледовская, Е.А. Светличный, Р.В. Тарасов, Л.Н. Ледовская, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, В.В. Степина. Высокоплотная кордиерито-цирконовая керамика для изоляции РАО // *Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»*. Харьков, 2015.
10. Е.Г. Ледовская, Е.А. Светличный, Л.Н. Ледовская. Интенсификация измельчения материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при введении добавок на основе полиэтиленгликоля // *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2012, в. 63, с. 72-77.
11. Л.М. Седоков, А.Г. Мартыненко, Г.А. Симоненко. Радиальное сжатие как метод механических испытаний // *Заводская лаборатория*. 1977, №1, т. 43, с. 98-100.
12. S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako. Geant 4 – a simulation toolkit // *Nucl. Instr. & Meth. A*. 2003, v. 506, p. 250-303.
13. Б.Г. Ершов, Т.К. Юрик, Г.Л. Быков, А.В. Гордеев. Имобилизация средне- и высокоактивных отходов в цементную матрицу: влияние облучения на образование газов и выщелачивание радионуклидов // *Вопросы радиационной безопасности*. 2008, №1, с. 5.
14. Г.А. Варлакова, З.И. Голубева, А.С. Баринев, С.В. Рощагина, С.А. Дмитриев и др. Оценка свойств цементированных радиоактивных отходов при длительном испытании в хранилище курганного типа // *Атомная энергия*. 2009, т. 107, в. 1, с. 26-31.
15. С.А. Письменецкий, В.Г. Рудычев, Е.В. Рудычев, О.К. Тютюник. Анализ внешнего гамма-излучения цилиндрической емкости с РАО // *Вестник Харьковского университета*. 2008, №808, с. 60-61.

Статья поступила в редакцию 25.11.2015 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНОЇ КОРДІЄРИТОВОЇ ТА КОРДІЄРИТОЦИРКОНОВОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ ІЗОЛЯЦІЇ РАВ

**С.Ю. Сасенко, Є.А. Світличний, О.Г. Ледовська, О.О. Захарченко, Л.М. Ледовська, Г.О. Холومهєв,
Р.В. Тарасов, Г.В. Зикова**

Проведені дослідження впливу опромінення на структуру та фізико-механічні властивості захисної кордієритової ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) та кордієритоцирконової кераміки ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + \text{ZrSiO}_4$) для ізоляції РАВ. З використанням комп'ютерного моделювання встановлена необхідна поглинена доза γ -опромінення, що набирається керамічним корпусом (інженерним бар'єром), який виконаний з досліджуваного матеріалу і заповнений цементною матрицею, що отримана отвердженням рідких радіоактивних відходів активністю 1 Ки/л за ^{137}Cs . Показано, що доза опромінення 1 МГр не приводить до погіршення властивостей досліджуваного керамічного матеріалу.

THE IRRADIATION EFFECT ON STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE CORDIERITE AND CORDIERITE-ZIRCONIUM CERAMIC FOR RADIOACTIVE WASTES IMMOBILIZATION

**S.Yu. Sayenko, E.A. Svitlychnyi, E.G. Ledovskaya, A.A. Zakharchenko, L.N. Ledovskaya, G.O. Kholomeev,
R.V. Tarasov, A.V. Zyкова**

Research of irradiation effect on the structure and physical-mechanical properties of protective cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) and cordierite-zircon ceramics ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + \text{ZrSiO}_4$) for radioactive wastes (RAW) immobilization was carried out. The necessary γ -irradiation dose absorbed by ceramic container was determined by means of computer modeling. The ceramic container was produced from the cordierite or cordierite-zircon ceramics and cement matrix was obtained by solidification of liquid simulated radioactive wastes with activity 1 Ki/l on ^{137}Cs . Results shown that irradiation dose 1 MGr does not effect on investigated ceramic material properties degradation.