

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИАПАЗОНЫ УДЕРЖАНИЯ КРИПТОНА В СТЕКЛОКЕРАМИКЕ

*И.М. Неклюдов, С.Ю. Саенко, А.Н. Морозов, В.Г. Кулиш, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Г.А. Холомеев, Э.П. Шевякова*

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

Методом термодесорбционной спектроскопии получены температурные зависимости выхода криптона из газонасыщенных образцов стеклокерамики, которые изготовлены способом горячего изостатического прессования газонаполненных предварительно спеченных пористых стеклокерамических заготовок. Исходным материалом для изготовления стеклокерамики являлась порошковая композиция состава 70 % гранита и 30 % каолина. Показано, что стеклокерамика, насыщенная криптоном до ~0,4 мас.%, при нагреве до 850 К полностью удерживает содержащиеся в ней газы, а интенсивное газовыделение наступает при нагреве выше 1100 К. Полученная таким способом стеклокерамика может служить надежным материалом для иммобилизации газообразных продуктов деления.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития атомной энергетики существенное значение имеет проблема надежности и безопасности изоляции отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Основываясь на анализе концепций обращения с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, а также учитывая рекомендации МАГАТЭ, наиболее безопасным методом их изоляции является захоронение в глубоких геологических формациях. Как геологическая среда для захоронения радиоактивных отходов наибольший интерес в разных странах, в том числе Украине, представляют гранитные массивы.

Для капсулирования отработанного ядерного топлива методом горячего изостатического прессования (ГИП) предполагается использовать оболочку из нержавеющей стали, внутрь которой помещено ОЯТ, а все полости заполнены втулками и порошком из стеклокерамического материала (СКМ), полученного из природных горных пород алюмосиликатного состава [1]. Природные минералы и полученные из них стеклокерамические материалы характеризуются высокими значениями коррозионной и радиационной стойкости, а также высокой механической прочностью [2–4]. В процессе ГИП-обработки при температуре ~1200 К и давлении 100 МПа возможен выход радиоактивных инертных газов (Кг и Хе) во внутреннюю полость капсулы и в поры стеклокерамики, которые в результате ГИП-обработки приобретают закрытый характер. Данная работа посвящена изучению температурных диапазонов удержания в стеклокерамике криптона, который фиксирован в ней с помощью метода горячего изостатического прессования.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование поведения криптона как имитатора газообразных продуктов деления было проведено на газонасыщенных образцах стеклокерамики, полу-

ченной методом горячего изостатического прессования из исходной порошковой композиции состава: 70 % гранита и 30 % каолина (здесь и далее проценты массовые).

#### 2.1. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ОБРАЗЦОВ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Насыщение стеклокерамики криптоном осуществляли с использованием метода горячего изостатического прессования [1] по следующей схеме:

а) прессование при комнатной температуре из исходной порошковой композиции заготовок в виде таблеток и спекание их на воздухе при температуре 1243 К в течение 10 ч;

б) загрузка в металлические капсулы пористых стеклокерамических заготовок и заполнение капсул газообразным криптоном высокой чистоты (содержание Кг 99,998 %) при различных давлениях;

в) ГИП-обработка при 1193 К и 100 МПа газонаполненных капсул, содержащих пористые стеклокерамические заготовки.

Схема лабораторного устройства для заполнения криптоном капсул со стеклокерамикой приведена на рис. 1.

Из полученного стеклокерамического материала были вырезаны образцы, которые в дальнейшем подвергали термодесорбционной спектроскопии для изучения температурных характеристик удержания криптона в стеклокерамике, гидростатическому взвешиванию для определения плотности, а также кристаллооптическим исследованиям методами петрографического анализа.

#### 2.2. ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Исследование газовой выделенности из образцов стеклокерамики производили на многоцелевой высоковакуумной установке «Скиф» [5]. Образцы для исследова-

дований представляли собой таблетки стеклокерамики диаметром ~8 и толщиной 2...2,5 мм.

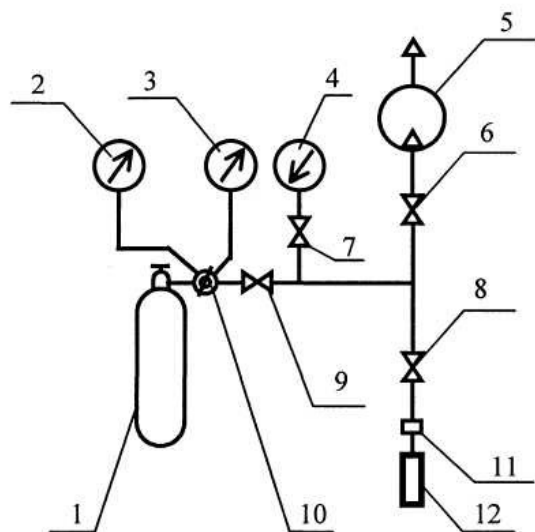


Рис. 1. Схема лабораторного устройства для заполнения капсул криптоном:

1 – баллон со сжатым газом (Kr); 2, 3 – манометры; 4 – вакуумметр; 5 – форвакуумный насос; 6, 7, 8, 9 – вентили; 10 – редуктор газовый; 11 – зажим для подсоединения и уплотнения капилляра; 12 – капсула с образцом стеклокерамики

Для отжига образцов использовали нагреватель из никелевой фольги, который в сборке с образцом

### Параметры образцов стеклокерамики, подвергнутых насыщению криптоном при помощи ГИП-обработки

| Номер капсулы | Масса СКМ, г | Средняя плотность загрузки СКМ в капсулу, г/см <sup>3</sup> | Давление заполнения капсулы криптоном, МПа | Плотность стеклокерамики после ГИП-обработки, г/см <sup>3</sup> | Расчетная концентрация криптона в СКМ после ГИП-обработки, % |
|---------------|--------------|---|--|---|--|
| 1             | 6,71         | 1,567   | 0,60                                       | 2,489   | 0,44   |
| 2             | 6,25         | 1,497   | 0,58                                       | 2,490   | 0,44   |
| 4             | 6,38         | 1,502   | 0,4  | 2,542   | 0,3  |
| 5             | 6,4          | 1,489   | 1,60                                       | 2,410   | 1,25   |
| 6             | 6,40         | 1,500   | 2,60                                       | 2,408   | 2,11   |

В результате кристаллооптических исследований было определено, что особенностью полученных образцов стеклокерамики является наличие в объеме стеклофазы мелких (0,5...1,5 мкм) прозрачных газовых пузырьков объемной концентрацией 1...2%, сосредоточенных, в основном, вблизи поверхности крупных включений кварца, полевых шпатов и по их границам (рис. 2, 3).

Зависимость пористости газонасыщенной стеклокерамики от концентрации внедренного криптона для различных давлений заполнения капсул газом (по данным табл. 1) приведена на рис. 4.

помещали в вакуумную камеру, позволяющую производить одновременные измерения спектров газовой выделения двумя масс-спектрометрами. Один из них был настроен на регистрацию массы  $m = 84$  а.е.м., соответствующей наиболее распространенному изотопу криптона. Второй масс-спектрометр производил измерения в режиме сканирования масс в диапазоне от 18 до 90 а.е.м. Нагрев осуществляли по приблизительно линейному закону со скоростями ~0,2 и ~0,005 К/с. Измерение температуры производили хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к нагревателю.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерений геометрии капсул, массы загружаемых в них стеклокерамических заготовок, давления заполнения капсул криптоном, плотности стеклокерамики до и после ГИП-обработки, а также зависимости плотности криптона от давления были вычислены концентрации криптона в образцах СКМ после ГИП-обработки. Эти расчеты выполнены, исходя из предположения, что весь криптон, находящийся в зазорах внутри капсулы и в порах стеклокерамических заготовок, в результате ГИП-обработки переходит в стеклокерамику. В табл. 1 приведены параметры образцов стеклокерамики, подвергнутой насыщению криптоном при помощи ГИП-обработки.

Как видно из рис. 4, в области концентраций  $\geq 1$  % прекращается рост пористости в зависимости от давления заполнения капсул газом, что, учитывая химическую инертность криптона, позволяет предположить возможность увеличения растворимости инертного газа в стеклофазе с ростом концентрации криптона при таких уровнях давления (100 МПа) и температуры (1193 К).

На рис. 5 показан характерный спектр термодесорбции криптона из стеклокерамики (капсула № 2, см. табл. 1), полученный при нагреве образца со скоростью ~0,2 К/с. Как видно из рисунка, основная масса криптона, содержащегося в стеклокерамике,

выделяется при температурах выше 1100 К. Общее количество выделившегося криптона составило  $\sim 1 \text{ см}^3$  (при нормальных условиях). Этому объему соответствует  $\sim 0,4\%$  (массовых) криптона в стеклокерамике в пересчете на весь объем образца. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами расчетов концентрации криптона в стеклокерамике (см. табл. 1, капсула № 2).

Обращает внимание факт присутствия в спектре термодесорбции пика с температурой максимума  $\sim 900 \text{ К}$  относительно небольшой интенсивности ( $\sim 1\%$  от общего количества выделившегося криптона). Следует отметить, что вид этого пика газовой выделение зависит от скорости нагрева образца.

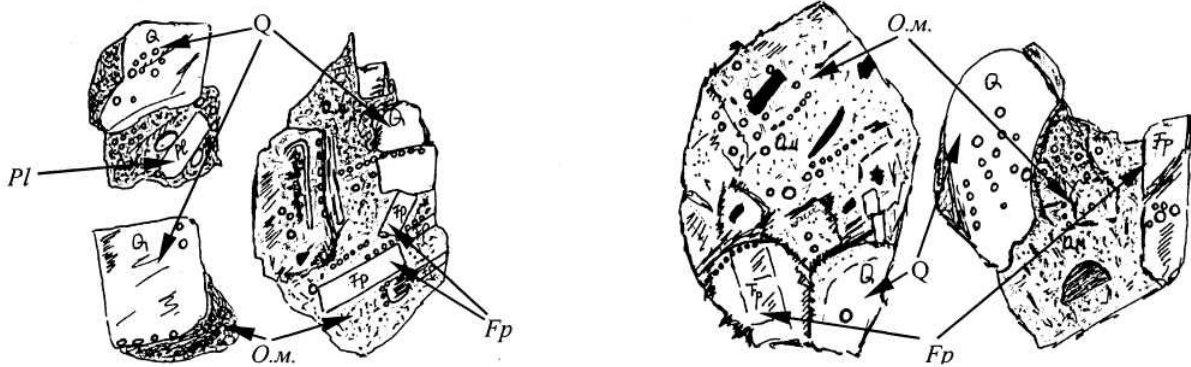


Рис. 2. Вид под микроскопом фрагментов стеклокерамики, насыщенной криптоном (петрографический анализ; видны цепочки и скопления газовых пузырей;  $\times 600$ ): Q - кварц; Fr - полево шпат; Pl - плагиоклаз; O.M. - полиминеральная основная масса

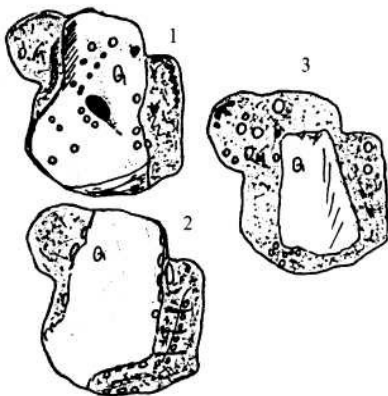


Рис. 3. Вид под микроскопом фрагмента стеклокерамики, насыщенной криптоном (петрографический анализ,  $\times 600$ ): 1 - верх фрагмента; 2 - внутри фрагмента; 3 - близки нижней поверхности (Q - кварц; O.M. - полиминеральная основная масса)

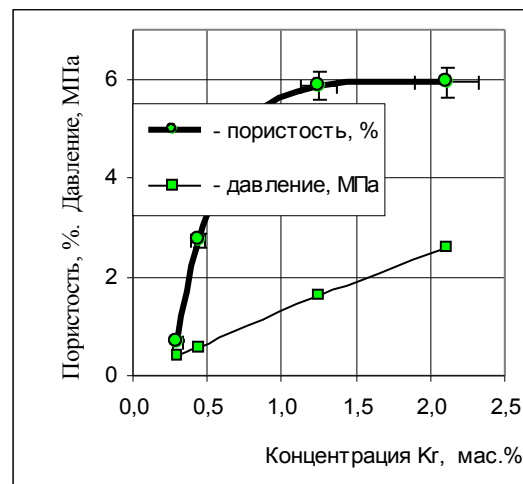


Рис. 4. Зависимость пористости стеклокерамики от концентрации криптона для различных давлений заполнения капсул газом

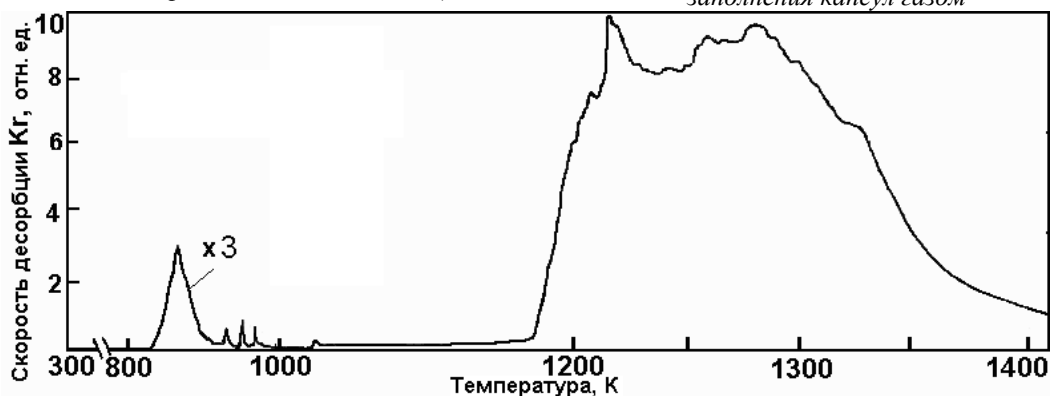


Рис. 5. Спектр термодесорбции криптона из стеклокерамики, насыщенной криптоном до концентрации 0,44 мас. % (капсула № 2, табл. 1). Скорость нагрева  $\sim 0,2 \text{ К/с}$

В экспериментах с меньшей скоростью нагрева ( $\sim 0,005$  K/c) этот низкотемпературный пик в спектре термодесорбции представляет собой набор мелких пиков в интервале температур 850...950 K (рис. 6).

Подобное выделение криптона в виде серии небольших порций можно объяснить процессом последовательной разгерметизации газонаполненных пор, наличие которых подтверждают кристаллооптиче-

ские исследования (см. рис. 2 и 3). Как уже отмечалось, эти поры имеют различные размеры и различную глубину залегания в объеме образца. Таким образом, рис. 6 фактически отображает дифференциальную картину кинетики газовой выделения, интегрально представленной на рис. 5 в низкотемпературной области термодесорбции, но при малых скоростях нагрева.

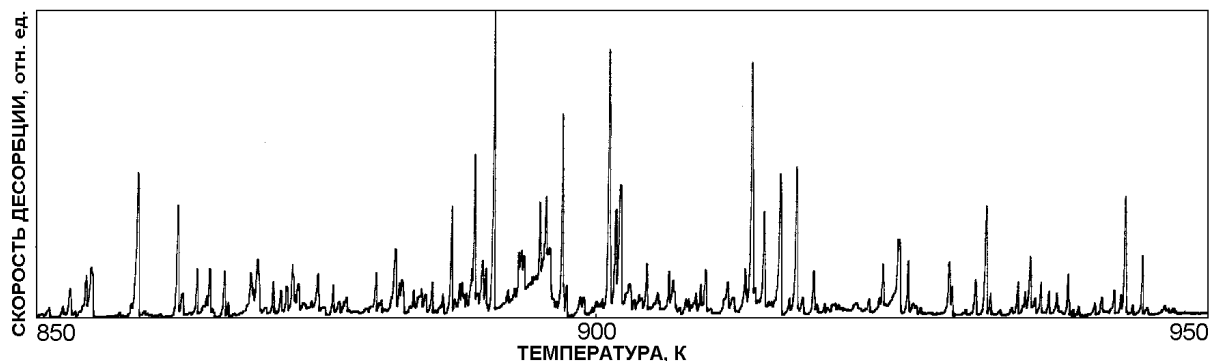


Рис. 6. Вид низкотемпературного пика в спектре термодесорбции криптона из стеклокерамики, насыщенной криптоном до концентрации 0,44 мас. % (капсула №2, табл. 1) в случае нагрева со скоростью  $\sim 0,005$  K/c

В спектре газовой выделения при нагреве стеклокерамики помимо криптона присутствуют массы 18, 28, 32, 44 а.е.м. (соответственно:  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ). Основной вклад в газовый поток из образца вносят азот (28 а.е.м.) и углекислый газ (44 а.е.м.). Характерные спектры термодесорбции для этих газовых компонент приведены на рис. 7 и 8.

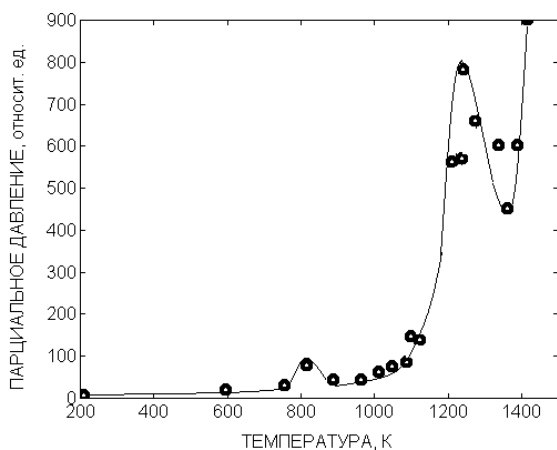


Рис. 7. Спектр термодесорбции  $m = 28$  ( $N_2$ ) из стеклокерамики

Из рис. 7 и 8 хорошо видно, что в спектрах термодесорбции 28 и 44 а.е.м. присутствуют пики с температурой максимума  $\sim 900$  K, который, как уже отмечалось выше, хорошо коррелирует с низкотемпературным пиком в спектре термодесорбции криптона (см. рис. 5). Это дает возможность утверждать, что выход всех газов из стеклокерамики обусловлен одним процессом, происходящим в стеклокерамике

при температуре  $\sim 900$  K. По-видимому, вследствие различия коэффициентов температурного расширения стеклофазы и кристаллических зерен при этой температуре происходит развитие микротрещин в еще твердой стеклофазе, что приводит к выходу газов из приповерхностных пор.

Как мы уже отмечали, основная масса криптона выделяется при температурах выше 1100 K (см. рис. 5). При этом из литературных данных [6] известно, что при нагреве основная масса криптона, содержащегося в кристаллической решетке природного самарскита, выходит из него не в процессе диффузии, а в результате нарушения кристаллической решетки (в частности, плавления).

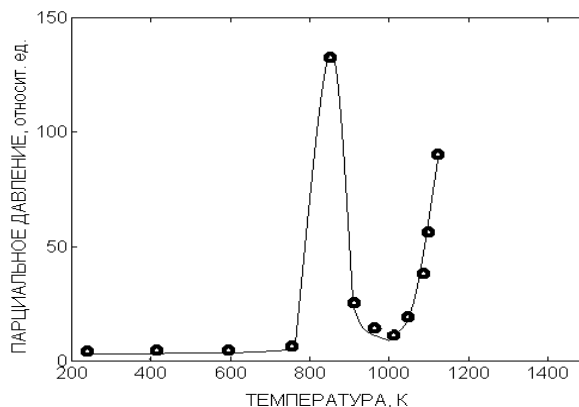


Рис. 8. Спектр термодесорбции  $m = 44$  ( $CO_2$ ) из стеклокерамики

По-видимому, в нашем случае активное газовыделение при температурах выше 1100 K обусловлено

снижением вязкости стеклофазы и уменьшением растворимости в ней газов с повышением температуры, а также ростом размера пузырьков в результате внутреннего давления и, следовательно, потерей способности стеклофазы удерживать газовые пузырьки, о чем свидетельствует одновременное увеличение газовой выделенности криптона и других газов (см. рис. 5, 7 и 8).

#### 4. ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований было определено, что особенностью полученных газонасыщенных образцов стеклокерамики является наличие в объеме стеклофазы мелких (0,5...1,5 мкм) прозрачных газовых пузырьков объемной концентрации 1...2%, сосредоточенных, в основном, вблизи поверхности крупных включений кварца, полевых шпатов и по их границам.

Обнаружено, что интенсивное газовыделение из образца стеклокерамики, насыщенной криптоном, происходит при нагреве выше 1100 К, что объясняется резким снижением вязкости стеклофазы при этой температуре.

Установлено, что технология ГИП-обработки позволяет фиксировать газообразные продукты деления в стеклокерамической матрице и достаточно надежно удерживать их при нагреве вплоть до температуры 850 К. Учитывая тот факт, что в условиях подземного хранилища (могильника) температура капсулированного отработанного ядерного топлива будет составлять не более 400 К [7], стеклокерамика предложенного состава (исходная порошковая композиция 70 % гранита и 30 % каолина) является надежным материалом для капсулирования газообразных продуктов деления.

Работа выполнена по проекту УНТЦ в рамках Гранта 1580.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент України № 52494 від 08.07.2002. *Спосіб капсулювання радіоактивних відходів* /С.Ю. Саєнко, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов та ін.
2. Н. Камизо. Leaching behaviour of simulating high-level waste glass in groundwater // *J. Nucl. Mater.* 1985, v.127, p. 242–246.
3. Э.П. Шевякова, Е.В. Лифшиц, Р.Ф. Поляшенко. О радиационной стойкости природных силикатов различных структурных типов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 1989, в. 3(50), с. 81–85.
4. Н.С. Костюков, Э.И. Медведовская, Г.А. Найденова. *Исследование действия излучений на природные силикаты и некоторые керамические материалы* /Сб. Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных системах. М.: «Наука», 1972, с. 181–186.
5. В.В. Ружицкий, Ю.А. Грибанов, В.Ф. Рыбалко, С.М. Хазан, А.Н. Морозов, И.С. Мартынов. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ» // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения».* 1989, в. 4(51), с. 84–89.
6. Ю.А. Шукалюков, И.Н. Толстихин. Изотопы криптона в радиоактивных минералах // *Геохимия.* №9, 1965, с. 1076–1084.
7. С.Ю. Саєнко, И.М. Неклюдов, Г.А. Холомеев и др. Математическое моделирование тепло- и массопереноса в геологическом защитном барьере после захоронения отработанного ядерного топлива // *Ядерная и радиационная безопасность.* 2000, №4, с. 66–73.

#### ТЕМПЕРАТУРНІ ДІАПАЗОНИ УТРИМАННЯ КРИПТОНУ В СКЛОКЕРАМІЦІ

*І.М. Неклюдов, С.Ю. Саєнко, А.М. Морозов, В.Г. Кулиш, С.В. Габелков,  
Р.В. Тарасов, Г.О. Холомєєв, Е.П. Шевякова*

Методом термодесорбційної спектроскопії отримано температурні залежності виходу криптону з газонасичених зразків склокераміки, що виготовлені способом гарячого ізостатичного пресування газонаповнених попередньо спечених пористих склокерамічних заготовок. Вихідним матеріалом для виготовлення склокераміки була порошкова композиція складу 70 % граніту та 30 % каоліну. Показано, що склокераміка, насичена криптоном до ~0,4% (масових), при нагріванні до 850 К цілком утримує гази, що містяться в ній, а інтенсивне газовиділення настає при нагріванні вище 1100 К. Отримана даним способом склокераміка може служити надійним матеріалом для іммобілізації газоподібних продуктів ділення.

#### TEMPERATURE RANGES OF DEDUCTION OF KRYPTON IN GLASSCERAMICS

*I.M. Neklyudov, S.Yu. Sayenko, A.N. Morozov, V.G. Kulish, S.V. Gabelkov,  
R.V. Tarasov, G.A. Kholomyeyev, Eh.P. Shevyakova*

Temperature dependences of krypton output from gas saturated glassceramic samples were determined by the method of thermodesorption spectroscopy. The samples were made by hot isostatic pressing the gas saturated preliminary sintered porous glass-

ceramic samples. An initial material for manufacturing of glassceramics was the powder composition of 70 % granite and 30 % kaolin. It was shown that the glassceramics saturated by krypton up to 0,4 % mass., at heating up to 850 K, completely keeps gases contained in it, and intensive gas evolution comes at heating above 1100 K. The glassceramics received by the given way can serve as a reliable material for immobilization of the gaseous fission products.