

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

С.Ю. Саенко

Национальный научный центр
«Харьковский физико-технический
институт» НАН Украины

Представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных разработке новых защитных материалов, предлагаемых для создания контейнеров хранения РАО, отличающихся повышенной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с традиционными бетонными.

Введение. В настоящее время РАО в основной своей массе хранятся на площадках АЭС в спецхранилищах в бетонных упаковках. Наиболее вероятным событием, связанным с радиационной опасностью при хранении РАО является угроза отказа в штатном режиме использования бетонных упаковок хранения, за счет их механического разрушения под действием облучения и агрессивной среды. Кроме этого существует угроза механического воздействия на контейнеры, например, падения и столкновения при перегрузке или контактного удара с целью их разрушения. Поэтому, в настоящее время стоит вопрос снижения ра-

диационной опасности существующих объектов хранения РАО. Одним из вариантов решения этого является разработка новых защитных материалов и конструкций на их основе для создания контейнеров хранения РАО, отличающихся повышенной прочностью, радиационной и коррозионной стойкостью по сравнению с традиционными бетонными. В качестве материалов для изготовления защитных контейнеров предложено использование высокопрочных и радиационно-стойких керамик, обеспечивающих экологически безопасное обращение с РАО. Разработка технологий создания новых защитных керамических материалов направлена на решение основной задачи – обеспечение надежной физической защиты радиационных материалов, входящих в состав РАО, и потенциально опасных с точки зрения их неконтролируемого распространения.

Обоснование проведения технологических разработок. В соответствие с «Энергетической стратегией Украины на период до 2030 года» планируется увеличение выработки электроэнергии на АЭС, что приведет к увеличению радиоактивных отходов. После чернобыльской катастрофы наша страна по количеству высокоактивных и долгоживущих радиоактивных отходов отстает только от США и России, хотя мощность АЭС этих государств в несколько раз превышает мощности АЭС Украины (рис. 1).

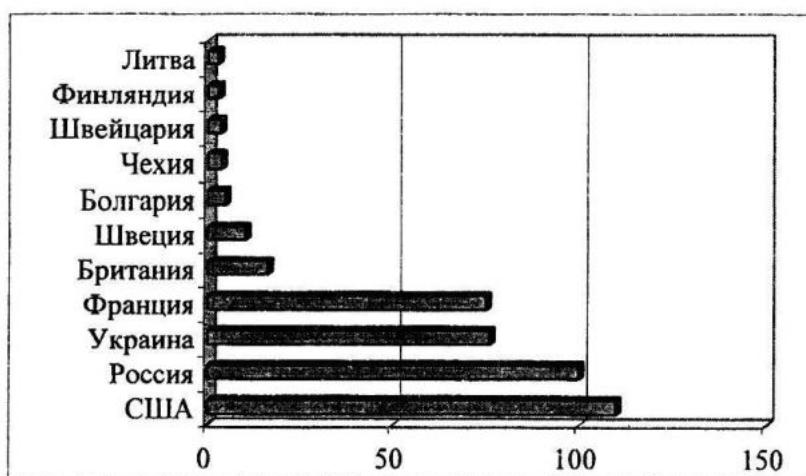


Рис. 1. Объемы высокоактивных и долгоживущих РАО в различных странах мира (в тыс. м³)

Анализируя состояние технологий по обращению с РАО, необходимо отметить, что в настоящее время для локализации и кондиционирования РАО используется метод цементирования, а для их хранения на площадках АЭС – железобетонные контейнеры состава (80 % бетон + 20 % железо) [1]. Для реализации указанных двух направлений обращения с РАО в качестве основного конструкционного материала используется цемент. Однако, цементу присущи ряд недостатков, в частности, снижение механической прочности и коррозионной стойкости со временем, в результате радиационного воздействия. Все это в конечном итоге приводит к преждевременному разрушению железобетонных контейнеров.

Таким образом, можно сделать вывод, что большое количество накопленных в Украине некондиционированных радиоактивных отходов, отсутствие более надежных, по сравнению с бетонными, упаковок и емкостей для их длительного хранения повышают риск возникновения радиационных аварий и создают реальную угрозу радиоактивного загрязнения окружающей природной среды. Главная опасность связана с отказом технических условий использования контейнеров хранения РАО, например, нарушение их герметичности, и возможным выходом радиоактивных веществ, которые могут попасть в окружающую среду и создать уровни загрязнения и концентрации радионуклидов в окружающем воздухе, воде или на почве сверх ПДК. При этом наибольшая опасность связана с радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr . Кроме этого, потенциальная опасность предприятий хранения РАО в бетонных емкостях обусловлена и тем, что вблизи к этим объектам расположены крупные города и десятки населенных пунктов, в которых проживают миллионы людей. Контейнеры хранения РАО обычно содержат РАО при удельной активности до 10^{10} Бк. Исходя из того, что предел годового поступления, например, цезия для персонала и населения составляет $2,9 \cdot 10^6$ Бк/год и $1,5 \cdot 10^5$ Бк/год соответственно, следует сделать вывод, что в случае разрушения контейнера и выхода радионуклидов в окру-

жающую среду, величины поступления опасных радионуклидов значительно возрастут, что в конечном итоге приведет к повышенному риску облучения людей.

Исследования в области переработки отходов не только не прекращаются, но приобретают все более широкие масштабы и направлены на разработку новых помимо цементирования технологий кондиционирования РАО для получения более прочных защитных материалов с повышенной радиационной и коррозионной стойкостью. Разработка технологий кондиционирования и отверждения РАО в защитные блоки и контейнеры на основе керамик различного состава с использованием процессов прессования порошковых компонентов является сейчас наиболее перспективным направлением научных исследований в ведущих зарубежных центрах.

Принципы, закладываемые в основу создания новых технологий хранения (локализации) РАО должны строиться на достижении максимальных показателей по прочности, радиационной и коррозионной стойкости материалов упаковок и быть приемлемыми для предотвращения неконтролируемого распространения радиоактивных материалов. Исходя из результатов анализа современной литературы, любой из применяемых в настоящее время материалов для защиты от различных видов излучений, имеет свои преимущества и недостатки. Вероятнее всего, нет универсального материала, одновременно отвечающего следующим требованиям: высокой степенью защиты от ионизирующих излучений, радиационной и коррозионной стойкостью, высокой прочностью и термостойкостью.

На наш взгляд для получения эффективных защитных материалов при хранении РАО представляют интерес различные высокопрочные борсодержащие керамики и композиции из них карбидного и оксидного составов. Приоритетное положение керамик обусловлено, прежде всего, их высокой коррозионной, химической, радиационной и термостойкостью, что делает возможным продолжительную эксплуатацию керамических изделий в условиях воздействия радиа-

ционного облучения, химически агрессивных сред и повышенных температур без деградации свойств.

Система физической защиты хранения РАО с использованием дополнительных защитных упаковок, расположенных самостоятельно или внутри бетонного контейнера (рис. 2), отвечает требованиям дополнительной физической защиты [2]. Защитный модуль пре-

дотвращает окружающую среду от загрязнения радиоактивными веществами и обеспечивает безопасность хранения радиоактивных материалов, а также их защиту от внешних воздействий, как природных факторов (например, дождь, снег, смерчи, землетрясения и т.д.), так и механических воздействий, связанных со злоумышленной деятельностью человека.

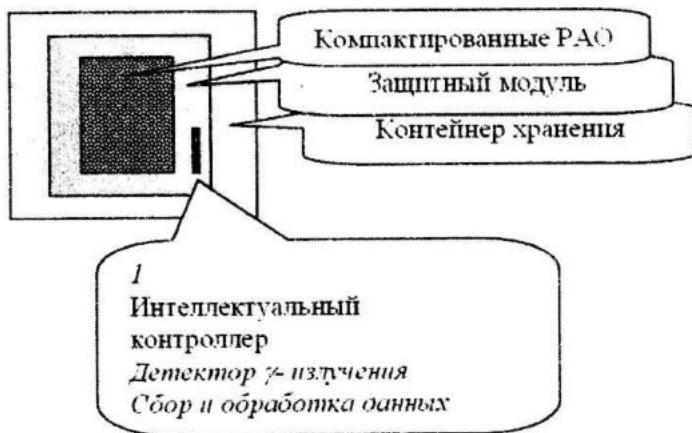


Рис. 2. Схема защитной упаковки для хранения РАО

Радиоактивные материалы находятся внутри защитного модуля из спеченной высокопрочной керамики, и извлечь их практически невозможно. Защитный модуль – это дополнительная составляющая системы физической защиты, рассчитанная на противодействие несанкционированному распространению радиоактивных материалов в случае, если остальные элементы системы окажутся недостаточными.

Общая характеристика технологических процессов получения защитных материалов. В качестве материала защитного контейнера длительного срока предлагается использование высокопрочных, химически- и радиационно-стойких керамик. Ранее нами было проведено обоснование использования оксидной керамики состава ZrO_2 [3]. Известно, что при иммобилизации РАО используют боросиликатные стекла с высокой поглощающей способностью по оксидам цезия и стронция. Именно это послужило главным критерием при выборе карбида бора B_4C в качестве основного материала защитного контейнера для хранения РАО.

В случае специальных требований к материалам (одновременное обеспечение радиационной защиты) в современном материаловедении в ряду перспективных конструкционных материалов особо интересными являются керамические композиты на основе тугоплавких соединений карбидов (B_4C , SiC) с добавками боридов (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , W_2B_5). Введение добавок активаторов и вторых фаз в состав керамики, а также используемые новые технологии с целью формирования при спекании необходимого структурного состояния и физико-химических свойств материала, по сути, переводят монолитную конструкционную керамику в разряд новых материалов – композитов с керамической матрицей (ККМ). Они обладают наивысшими преимуществами в условиях, когда требуется комбинация низкого веса, высокотемпературной прочности и стабильности в рабочей (окружающей) среде. ККМ имеют повышенную вязкость разрушения (сопротивления быстрому распространению трещин), высокую твердость и износостойкость по сравнению с монолитной однородной керамикой.

Для получения изделий с повышенными физико-механическими свойствами была использована идеология «моделирования» эвтектик за счет создания гетерофазных систем в твердом состоянии (не достигая температур плавления), в частности, для керамик состава B_4C - MeB_2 . При получении такой керамики формируются специфические межфазные границы, вносящие свой вклад в свойства керамики. Установлено, что введение второй фазы с соизмеримой дисперсностью существенно изменяет картину структурообразования при спекании керамики. Введение дополнительного компонента существенно удлиняет диффузионный путь переноса массы между одноименными фазами, что с учетом механизмов и масштабов переноса массы по межфазным границам на порядки удлиняет время, необходимое для объединения массы одноименных частиц. Все это в конечном итоге замедляет рост зерен и может обеспечить высокую плотность и дисперсность струк-

туры, что определит повышенную прочность керамики.

На основе вышеприведенного, для получения материалов, предлагаемых для изготовления емкостей хранения РАО, помимо керамики ZrO_2 были выбраны новые керамические композиты состава B_4C - MeB_2 (Me - Ti , Zr , Hf) и B_4C - TiB_2 - W_2B_5 , которые получали методами консолидации порошковых компонентов: вакуумное горячее прессование, реакционное горячее прессование и электроконсолидация.

Свойства полученных материалов.

Механическая прочность. Для оценки прочностных характеристик изготовленных материалов определяли предел прочности при одноосном сжатии ($\sigma_{сж}$) и попаречном изгибе ($\sigma_{изг}$). В табл. 1 представлены результаты определения прочностных свойств некоторых изготовленных материалов, характеризующиеся наиболее высокой плотностью.

Таблица 1

Прочностные свойства керамических материалов

№ п/п	Состав	Прочностные характеристики		
		ρ , g/cm^3	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
1	B_4C	2,5	1200	540
2	B_4C -20 мас.% ZrB_2	2,7	1400	550
3	B_4C (30 мас.%) $-TiB_2$ - W_2B_5	7,8	1600	700
4	SiC -10 мас.% (Al_2O_3 - Y_2O_3)	3,4	2200	320
5	SiC -50 мас.% ZrB_2	5,8	2500	450

Известно, что физико-механические свойства горячепрессованной керамики существенно зависят от микроструктуры. В ходе технологических разработок проведены исследования по получению керамик различного состава с использованием в качестве исходных компонентов шихты высокодисперсных (наноразмерных) порошков. В этом случае появляется возможность сформировать устойчивую высокодисперсную структуру с повышенной плотностью, которая характеризуется высокими значениями твердости и прочности. Это предполо-

жение основывается на обратной зависимости прочности материалов от размера зерна, а также на том, что образование и рост трещин критического размера в материалах с мелкозернистой структурой тормозится из-за малого размера структурных фрагментов и наличия большого числа границ. Однако, надо иметь в виду то, что применение высокодисперсных порошков при их компактировании методом порошковой металлургии ограничивается их малой насыпной массой, большой усадкой и процессами рекристаллизации, приво-

дящими к росту зерна при спекании. Поэтому более целесообразным следует считать использование высокодисперсных порошков в качестве модифицирующих добавок, введение которых может изменять процессы структурообразования при компактировании стандартных порошков и активировать процесс их спекания.

Для выяснения этого предположения было исследовано влияние модифицирующих добавок высокодисперсных порошков B₄C на спекаемость и физико-механические свойства компактов из B₄C (твёрдость, пределы прочности при изгибе и сжатии, трещиностойкость).

Исходную шихту получали смешением B₄C, синтезированного из элементов (B_{общ} – 77,5 мас.%, C_{общ} – 21,1 мас.%, O – 0,55 мас.%) со средним размером частиц около 1 мкм и высокодисперсного порошка (ВДП) B₄C со средним размером частиц – 0,03 – 0,1 мкм в количестве до 10 мас.%.

Компактирование образцов проводилось на прессе горячего прессования при температуре 2000 – 2100 °C, давлении 30 – 40 МПа с выдержкой под давлением в течение 10 минут в вакууме. В процессе нагрева образцов в области температур 1300 – 1400 °C проводили изотермическую выдержку в течение 30 минут. При исследовании кинетики уплотнения в процессе горячего прессования использовали автоматическую запись усадки с помощью электронного потенциометра, регистрирующего перемещение пуансонов пресс-формы. Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в воде.

Испытания на сжатие и изгиб (трехточечное нагружение) проводили на опытных партиях образцов. Средние значения прочности получены в результате испытания образцов в количестве не

менее 12 штук. Относительная погрешность составляла ± 5 %.

Для определения трещиностойкости (коэффициент интенсивности напряжений K_{IC}) использовали метод микропрессования с применением пирамиды Виккерса при нагрузке 150 Н. Значение K_{IC} вычисляли по формуле:

$$K_{1c} = 0,075 \frac{P}{C^{3/2}},$$

где P – нагрузка на индентор; C = (2C_x + 2C_y)/4, (2C_x, 2C_y – сумма размеров трещин и диагонали отпечатка по соответствующей оси). Твердость измерялась по Роквеллу, при этом нагрузка на индентор составляла 100 Н.

Результаты проведенных исследований по изучению процесса усадки образцов свидетельствуют о том, что кинетика уплотнения образцов несколько отличалась друг от друга в зависимости от содержания в них высокодисперсного порошка. Так, при содержании ВДП до 5 мас.% усадка и ее скорость практически не отличались от таковых для образцов, в которые ВДП не вводилось. При содержании ВДП B₄C до 10 мас.% эти характеристики примерно на 5 % были больше. Относительная плотность этих образцов составляла ~ 0,98, против 0,94 для образцов без добавления ВДП.

Микроструктура образцов из шихты с ВДП, характеризовалась высокой однородностью по зерновому составу. Размер зерен составлял 2 – 4 мкм. В структуре образцов, не содержащих ВДП B₄C, наблюдался неравномерный рост отдельных зерен, размер которых достигал ~ 10 мкм и более.

Величины σ_{сж}, σ_{изг}, твердость и K_{IC} для исследованных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Прочностные свойства B₄C

Состав материала	Относительная плотность	Твердость	σ _{изг} , МПа	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	σ _{сж} , МПа
B ₄ C+10% масс ВДП	0,98	98HRA	480	5,9	1640
B ₄ C	0,94	94HRA	380	4,5	1500

Из полученных результатов видно заметное повышение физико-механических свойств керамики, полученной из шихты с добавками ВДП В₄С. Эти результаты связаны, с повышенной плотностью керамики и более мелкозернистой ее структурой.

С позиций представлений о явлениях при спекании и массопереносе в нанодисперсных средах картину по структурообразованию в исследуемой системе можно представить себе следующим образом. В прессовках, содержащих до 10 мас. % ВДП, высокодисперсные частицы (наночастицы) заполняют пустоты, а также образуют прослойки между частицами низкой дисперсности. Поскольку нанодисперсным системам свойственна зональная плотность, то кластеры из нанодисперсных частиц (НДЧ) с наибольшей плотностью могут выступать в роли центров кристаллизации в нанодисперсном объеме. В процессе уплотнения после завершения стадии активированного скольжения по границам зерен начинается стягивание нанодисперсного материала к этим центрам кристаллизации, т.е. наблюдается, так называемое, зональное уплотнение. В результате данного процесса происходит разрыхление границ контактов НДЧ с частицами низкой дисперсности. Тем самым создаются условия, тормозящие процессы массопереноса между НДЧ и более крупными частицами низкой дисперсности, что, по-видимому, и затрудняет рост кристаллов из частиц низкой дисперсности и ограничивает максимальный размер кристаллов.

Таким образом, из результатов, пред-

ставленных в табл. 1 и табл. 2, следует, что применение методов горячего прессования, а также использование добавок высокодисперсных порошков (до 10 мас.%) к промышленно получаемым порошкам позволяет изготовить керамические изделия на основе В₄С с повышенными физико-механическими характеристиками. Из полученных величин прочности изготовленных керамик видно, что данные материалы имеют прочность, которая значительно превышает требуемую регламентируемыми документами [4, 5] величину (50 МПа), что подтверждает перспективность использования их для изготовления защитных модулей хранения РАО.

Коррозионная стойкость. Защитные модули должны храниться в специальных хранилищах (рис. 3). Главную опасность в этом случае представляют собой потоки грунтовых вод, которые могут попасть в хранилище радиоактивных материалов. Поэтому, необходимо оценить коррозионную стойкость материала модуля при длительном контакте с водой. Для проведения коррозионных испытаний на основе стандарта [6] по выщелачиванию ¹³⁷Cs образец керамики помещали в емкость для выщелачивания и заливали контактным раствором – дистиллированной водой. Емкость для выщелачивания была изготовлена из тефлона – материала, который практически не реагирует с контактным раствором. Через определенный интервал времени образец извлекали из контактного раствора и заливали свежим контактным раствором. Образец не должен высыхать при смене раствора.

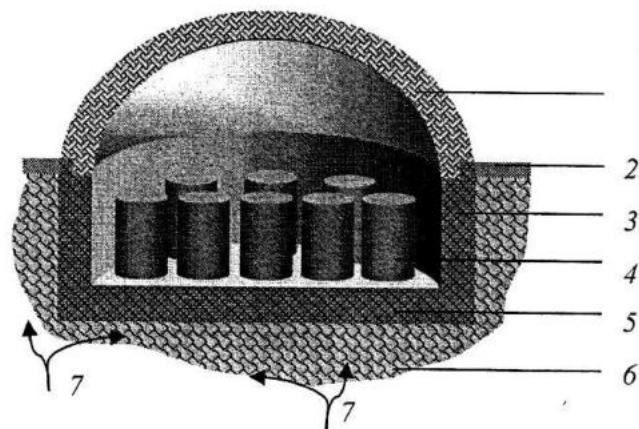


Рис. 3. Схема хранения РАО: 1 – защитный слой хранилища; 2 – уровень земли; 3 – боковая стенка; 4 – защитный модуль; 5 – бетонная плита; 6 - грунт; 7 – потоки грунтовых вод

В каждом контактном растворе проводили анализ концентрации элементов, а скорость выщелачивания определяли

по формуле: $v = \frac{a_n^i}{A_0^i \cdot S \cdot t_n}$, (г/см²·сутки),

где a_n^i – масса элемента, выщелоченного за данный интервал времени; A_0^i – массовая концентрация элемента в исходном образце, г/см³; S – открытая геометрическая поверхность образца, см²; t_n – продолжительность n -го периода выщелачивания, сутки.

Проведенные испытания по выщелачиванию свидетельствуют о сохранности

керамической матрицей удерживающих свойств по отношению к радионуклиду Cs (табл. 3).

Для всех разработанных керамических материалов скорость выщелачивания Cs находится в интервале $1,4 \cdot 10^{-4} - 6,9 \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут, что значительно меньше, чем для компаундов, полученных цементированием. Таким образом, полученные материалы соответствуют требованиям, предъявляемые нормативными документами [4, 5] по выщелачиванию (не более $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут) и могут быть использованы в качестве защитных материалов для длительного хранения РАО.

Таблица 3

Результаты коррозионных испытаний

Время выщелачивания, сутки	Скорость выщелачивания Cs, г/см ² ·сут						
	Цемент	B ₄ C	B ₄ C-ZrB ₂	B ₄ C-TiB ₂ -W ₂ B ₅	SiC-Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	SiC-ZrB ₂	ZrO ₂
1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
7	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
14	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
28	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
56	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$

В ходе исследований выявлено, что водостойкость керамики, как и прочность, существенным образом связана с пористостью. Керамики, полученные горячим прессованием, имеют плотное тонкозернистое строение. Предотвращение роста пор за счет внешнего давления, а также заполнение пор в результате кристаллизации вторичных фаз, способно подавить миграцию радионуклидов, в результате чего снижается выщелачивание. Результаты исследований по выщелачиванию показывают способность полученных керамических материалов сохранять удерживающие свойства в течение длительного времени при условии функционирования защитных барьеров, которые способны исключить или свести к минимуму воздействие на модули хранения радиоактивных материалов разрушающих природных факторов, таких, как осадки и грунтовые воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стандарт. Контейнеры защитные незвратные для радиоактивных отходов из конструкционных материалов на основе бетона. Общие технические требования. ГОСТ 51824 – 2001.

- Лисиченко Г.В., Забулонов Ю.Л., Буртяк В.М., Ажажса В.М., Саенко С.Ю. Совершенствование системы безопасности по нераспространению ядерных материалов в Украине // Сб. науч. тр. СНУЯЭИП – 3, 2009 – С. 74 – 85.
- Белаши Н.Н., Константинова Т.Е., Саенко С.Ю., Сурков А.Е., Даниленко И.А. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 1. – С. 47 – 51.
- Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. ГОСТ Р 51883-2002. – М.: Изд. Стандартов. – 2002.
- Отходы высокоактивные отверженные. ГОСТ Р 50926-96. – М.: Изд. Стандартов.-1996.
- Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отверженных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания. ГОСТ 29114-91. – М.: Изд. Стандартов. -- 1992.