

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ



С.В. Габелков, Д.С. Логвинков, С.Ю. Саенко, Р.В. Тарасов, Г.А. Холомеев

*Окончил Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт» в 2003 году*

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт; e-mail gabelkov@kipt.kharkov.ua, тел. 35-69-57, факс 35-39-05

На основе горных пород получены муллитсодержащие стеклокерамические и муллито-тридимитовые керамические материалы, предназначенные для изоляции радиоактивных отходов. Введение в композиции на основе гранита добавки оксида алюминия, обжиг и горячее изостатическое прессование (ГИП) позволили создать стеклокерамические материалы с прогнозируемым составом и содержанием стеклофазы. Из порошковых композиций на основе каолина были получены муллито-тридимитовые керамические материалы. Содержание стеклофазы в материалах контролировали введением добавки Al_2O_3 и режимами обжига. Зародышеобразующий отжиг и последующая ГИП-обработка позволяют провести управляемую кристаллизацию стеклофазы, приводящую к образованию α -тридимита, α - и β -кristобалита.

Развитие атомной энергетики приводит к увеличению объемов отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов. По данным [1] к 2000 году суммарная выгрузка отработавшего ядерного топлива из реакторов атомных электростанций в мире составила около 230 тысяч тонн. Но практически во всех странах с развитой ядерной энергетикой до сих пор нет больших централизованных хранилищ для радиоактивных отходов с высоким уровнем активности, в том числе отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [2-7]. Поэтому актуальной задачей материаловедения является создание эффективных барьерных материалов для надежной изоляции отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов (РАО).

Важнейшим барьером в принятой Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) концепции захоронения РАО является матрица, в которую заключены отходы. В данное время до стадии промышленной реализации доведены матрицы из боросиликатного (Франция, Великобритания) и алюмофосфатного стекла (ПО "Маяк", Россия). Но, по мнению некоторых ученых, они через несколько сотен лет под облучением могут кристаллизоваться и утрачивать свои изолирующие свойства [8].

Поэтому сейчас наблюдается относительное снижение интереса к стеклу и повышенное внимание исследователей к стеклокристаллическим и керамическим материалам. В ННЦ ХФТИ разрабатывают стеклокерамические материалы для изоляции отработанного топлива на основе гранита, альбитита и каолина. При выборе сырьевых материалов принимали во внимание их высокую фазовую стабильность, возможность ионного обмена Na на Cs в полевых шпатах и возможность использования гранитного гравия, полученного при строительстве хранилища ОЯТ в гранитных массивах Украины. В качестве исходных материалов были использованы Днепровский гранит Украинского кристаллического щита, альбитит

Октябрьского массива Приазовья, каолиновый порошок П-3 Просяновского ГОК, оксид алюминия марки ч.д.а. Оксидный состав исходных материалов совпадает с литературными данными [9-10]; минералогический состав приведен в табл.1. Особенностью разрабатываемой технологии является использование горячего изостатического прессования (ГИП). Это позволяет надежно и безопасно для жизни и здоровья персонала капсулировать топливо в керамическую защитную форму при промышленно реализуемых давлениях (100 МПа) и температуре 920°C.

При обжиге гранитно-каолиновых и альбитито-каолиновых композиций в стеклокерамических материалах образуется 40...50 % стеклофазы (здесь и далее мас. %), а для получения плотных материалов при ГИП-обработке достаточно 25...30 % [11]. Учитывая возможность кристаллизации стеклофазы под воздействием облучения, необходимо предусмотреть ряд технологических приемов для перевода ее в кристаллическое состояние. Для уменьшения содержания стеклофазы после обжига было решено частично переводить SiO_2 из стеклофазы в муллит вследствие добавки оксида алюминия марки ЧДА к исходным сырьевым смесям, а для уменьшения содержания стеклофазы после ГИП – кристаллизовать стеклофазу во время газостатического прессования за счет роста предварительно созданных во время предшествующей термообработки зародышей кристаллических фаз SiO_2 .

Для изучения влияния добавки оксида алюминия и зародышеобразующего обжига на содержание остаточной стеклофазы в стеклокерамических материалах были изготовлены три партии образцов (табл.2). Проведен обжиг при 1200°C (10 ч), зародышеобразующий отжиг при 700°C (10 ч) и газостатическое прессование (130 МПа, 920°C, 5 ч) всех образцов. Фазовый состав стеклокерамических матери-

алов исследовали методами рентгеновского фазового анализа и кристаллооптики.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуя структурно-фазовые изменения, которые происходят в порошковых гранитно-каолиновых и альбитито-каолиновых композициях с добавками оксида алюминия при различных технологических параметрах их получения целесообразно отметить эволюцию фазового состава.

В композиции 10 % альбитита+57 % каолина+33 % Al_2O_3 при обжиге (1200°C, 10 ч) установлено, что полностью разлагается каолинит (57%) и образуется метакаолинит (10%). Полевые шпаты реагируют с продуктами разложения каолинита. Часть (8%) $\gamma-Al_2O_3$ также вступает в реакцию, а часть (12%) переходит в $\alpha-Al_2O_3$, увеличивая ее содержание до 25%; формируется около 25% стеклофазы щелочно-алюмокремнеземистого состава. Образуется муллит в количестве 40 %.

Такие же процессы проходят и при обжиге композиции 10% гранита + 57% каолина+33% Al_2O_3 . Однако муллита образуется больше (50 %), отсутствует метакаолинит, и формируется 30% стеклофазы. Для композиции 46% гранита+21%каолина+33 % Al_2O_3 отмечается меньшее содержание муллита (21 %) и стеклофазы (18%) при большем содержании метакаолинита.

В результате обжига при температуре 1200°C в течение 10 ч проходит разложение каолинита и взаимодействие продуктов разложения с полевыми шпата-

ми и частью $\gamma-Al_2O_3$, образуется муллит и метакаолинит, часть $\gamma-Al_2O_3$ переходит в $\alpha-Al_2O_3$ и протекает формирование стеклофазы.

ГИП-обработка приводит к таким фазовым изменениям. В композиции 10 % альбитита + 57 % каолина + 33 % Al_2O_3 полностью разлагается метакаолинит, увеличивается содержание муллита (48 %). Содержание α -кварца и $\alpha-Al_2O_3$ не изменяется. Происходит кристаллизация стеклофазы (ее содержание уменьшается до 5 %) с образованием α -тридимита (20 %), α - и β -кристобалита (1...2 %).

Для композиции 10 % гранита + 57 % каолина + 33 % Al_2O_3 также увеличивается содержание муллита (60 %) при не изменившемся содержании α -кварца и $\alpha-Al_2O_3$. Стеклофаза кристаллизуется с образованием α -тридимита (11 %), α - и β -кристобалита (1...2 %). Это явилось следствием отжига при 700°C в течение 10 ч, который приводит к образованию зародышей α -тридимита, α - и β -кристобалита.

В результате ГИП-обработки прошла кристаллизация большей части стеклофазы с образованием α -тридимита, α - и β -кристобалита и сформировалась муллитито-тридимитовая керамика.

Для композиции 46 % гранита + 21 % каолина + 33 % Al_2O_3 в результате ГИП отмечается незначительное уменьшение содержимого α -кварца (10 %) и $\alpha-Al_2O_3$ (18 %) при неизменном содержании метакаолинита (14 %), $\gamma-Al_2O_3$ (8 %) и α -тридимита (3 %). Содержание стеклофазы увеличилось до 25 %.

Таблица 1

Минералогический состав исходных материалов

Минерал	Содержание в сырье, %			
	Al_2O_3	Днепровский гранит	Альбитит	Каолиновый порошок П-3
$\alpha-Al_2O_3$	25...30	-	-	-
$\beta-Al_2O_3$	65...70	-	-	-
α -кварц	-	30	1	5...8
Микроклин	-	55...60	-	
Ортоклаз	-		2...16	
Слюда и акцессорные минералы	-	4-6	2...4	
Лимонит и лёгит	-	До 3	-	-
Альбит	-	10...12	83...97	-
Анортит	-	-	1	-
Каолинит	-	-	-	85...90
Кальцит	-	-	-	1...2

Таблица 2

Фазовый и количественный состав стеклокерамики

Фаза	Содержание фаз в композициях на различных этапах, %								
	46 % гранита, 21 % каолина, 33 % Al_2O_3			10 % альбитита, 57 % каолина, 33 % Al_2O_3			10 % гранита, 57 % каолина, 33 % Al_2O_3		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
$\alpha-Al_2O_3$	10±1	24±3	18±2	13±1	25±3	25±3	11±1	15±2	15±2
$\gamma-Al_2O_3$	23±2	8±2	8±2	20±2	-	-	22±2	-	-
$Al(OH)_3$	-	-	-	-	-	-	1-2	-	-
α -Кварц	14±2	12±2	10±2	1	1	1	3±1	2±1	2±1
Полевые шпаты	32±3	-	-	10±2	-	-	7±1	-	-
Каолинит	20±2	-	-	58±5	-	-	56±5	-	-
Метакаолинит	-	14±2	14±2	-	10±2	-	-	-	-
Муллит	-	21±2	25±3	-	40±5	48±5	-	50±5	60±6

α -Тридимит	-	3±1	3±1	-	-	20±2	-	-	11±1
α -Кристалобалит	-	-		-	-	1-2	-	-	3±1
β -Кристалобалит	-	-		-	-		-	-	3±1
Стеклофаза	-	18±10	25±10	-	25±10	5±5	-	30±10	0-5

I – исходная порошковая смесь; II – термообработка при 1200°C и 700°C по 10 ч; III – горячее изостатическое прессование при 920°C, 130 МПа в течение 5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Для изоляции радиоактивных отходов из порошковых композиций на основе горных пород созданы материалы с прогнозируемым содержанием и составом стеклофазы:

- муллитсодержащий стеклокерамический материал, полученный введением добавки Al_2O_3 в порошковые композиции на основе гранита, обжигом и ГИП-обработкой;

- керамические материалы на основе муллита, тридимита и $\alpha-Al_2O_3$, полученные:

- а) введением добавки Al_2O_3 в порошковые композиции на основе каолина для формирования прогнозируемого содержания стеклофазы при обжиге; б) проведением зародышеобразующего отжига; в) последующей управляемой кристаллизацией стеклофазы при ГИП-обработке;

2. Введение добавки оксида алюминия в порошковые композиции и обжиг при температуре 1200 °C в течение 10 ч уменьшают содержание стеклофазы до 20...30 % и увеличивают содержание мелкозернистого муллита (0,5...3 мкм) в стеклокерамических и керамических материалах;

3. Зародышеобразующий отжиг при температуре 700 °C в течение 10 ч и последующая ГИП-обработка позволяют провести управляемую кристаллизацию стеклофазы с образованием α -тридимита, α - и β -кристалобалита, обеспечить прогнозируемый остаток стеклофазы (до 5 %) и получить плотные керамические муллитито-тридимитовые материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Бабаев, Л. Лебедев. РАО: новые подходы при обращении // *Ядерное общество*. 2002, №3, с. 8-9.
2. М. И. Солонин, А.Г. Иолтуховский, А.С. Поляков и др. Обращение с отработавшим ядерным топли-

вом // *Атомная энергия*. 2000, т. 89, вып. 4, с.271-274.

3. П.И. Иванов. Радиоактивные отходы. Переработка и захоронение, *Атомная техника за рубежом*. 1992, №9, с. 17-19.
4. Энергетика для будущего мира. Реальность, возможность выбора и программа действий. М.: Комиссия МИРЭС, 1995.
5. E. O.Adamov, I. Kh.Ganev, V.V.Orlov. Attainment of radiation equivalency in nuklear power radioactive produkt management // *Nucl. Technol.* 1993, v.104, №2,p. 233-241.
6. Е.И.Инютин, А.Л.Кочеткова, А.Г.Цикунов. Выдержка радиоактивных отходов до захоронения. *Атомная энергия*. 1990, т.69, вып. 6, с.402-403.
7. Е.О.Адамов., И.Х.Ганев, А.В.Лопаткин и др. Параметры хранилища для окончательного захоронения высокоактивных отходов в перспективной ядерной энергетике России. *Атомная энергия*, 1998, т.85, вып. 1, с.27-35.
8. G.R. Lumpkin, Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural system // *J.Nucl. Mat.* 2001, v.289, p.136-166.
9. Е.К. Лазаренко, Л.Ф. Лавриненко, Н.И. Бурчинская, *Минералы Приазовья*, Киев: "Наукова думка", 1981, 452 с.
10. *Справочник по петрографии Украины (магматические и метаморфические породы)* / Под реакцией член кор. АН УССР И.С. Усенко. Киев: "Наукова Думка", 1975, 579 с.
11. S.Yu.Sayenko, G.A.Kholomeyev, B.A.Shilyaev et al. Preparing the nuclear spent fuel by encapsulating it into protective glass-ceramic waste forms // *Proceedings of Intern. conf ICEM'01*, Belgium, Brugge, September 30-October 4, 2001, p. 31-34.

ОДЕРЖАННЯ СКЛОКЕРАМІЧНИХ І КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІЗОЛЯЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

С.В. Габелков, Д.С. Логвінков, С.Ю. Сасенко, Р.В. Тарасов, Г.О. Холемсєв
Національний науковий центр Харківський фізико-технічний інститут

На основі гірських порід отримані мулітвміщуючі склокерамічні та муліто-тридимітові керамічні матеріали, які призначені для ізоляції радіоактивних відходів. Введення в композиції на основі граніту добавки оксиду алюмінію, випал і гаряче ізостатичне пресування (ГІП) дозволили створити склокерамічні матеріали з прогнозованим складом і вмістом склофаз. З порошкових композицій на основі каоліну були отримані муліто-тридимітові керамічні матеріали. Вміст склофаз в матеріалах контролювали введенням добавки Al_2O_3 і режимами випалу. Зародокоутворюючий відпал і наступна ГІП-обробка дозволяють провести керувану кристалізацію склофазы, яка призводить до створення α - тридиміту, α - та β - кристалобаліту.

OBTAINING THE GLASS-CERAMIC AND CERAMIC MATERIALS FOR

RADIOACTIVE WASTE ISOLATION

S.V.Gabelkov, D.S.Logvinkov, S.Yu.Sayenko, R.V.Tarasov, G.A.Kholomeev

National Science Center Kharkov Institute of Physics & Technology

On the basis of rocks mullite contain glass-ceramic and mullite-tridymite ceramic materials are obtained for isolation of radioactive waste products. Introduction in a powder mixture on the basis of a granite of the oxide aluminum additives, roasting and hot isostatic pressing (HIP) have allowed to create glass-ceramic materials with predicted composition and the content of glass phase. From powder compositions on a basis kaolin were manufactured mullite-tridymite ceramic materials. The content of glass phase in materials were controlled by introduction of Al_2O_3 additive and parameters of roasting. Nuclei forming burning and the subsequent HIP-processing allowed to carry out controlled crystallization of glass phase resulting to formation of α -tridymite, α - and β -krystobalite.