

Г. П. Озерова, Г. А. Лебедева, А. И. Черанев

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОСНОВНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И КАМЕННОГО ЛИТЬЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Одной из важнейших проблем охраны окружающей среды является обезвреживание и окончательное захоронение радиоактивных отходов. Система захоронения предусматривает отверждение отходов, помещение в контейнер с антикоррозионной оболочкой, инженерные сооружения для их размещения, естественную геологическую среду для захоронения. Все материалы, используемые для захоронения, должны обладать радиационной стойкостью, т. е. стабильностью свойств при воздействии ионизирующих излучений, в основном γ -облучения.

γ -облучение – устойчивое излучение, возникающее при изменении энергетического состояния атомных ядер или аннигиляционных частиц (Пикаев, 1998). При γ -облучении наиболее вероятно образование точечных дефектов, которые могут влиять на свойства вещества: фазовый состав и структуру, плотность, прочностные характеристики и другие. Как правило, при радиационных процессах, протекающих в хранилище с радиоактивными отходами, максимально возможные дозы облучения не превышают 10^5 кГр (килогрей).

Изучена радиационная стойкость основных горных пород Карелии (габбро-диабазы Берегового месторождения и пироксенового порфирита Хавч-Озера) как естественного геологического барьера, а также каменного литья на их основе в качестве материала для контейнеров. Выбор этих объектов обусловлен следующим. Известно, что минералы каркасного строения имеют меньшую радиационную стойкость, чем минералы с менее жесткими связями между кремнекислородными тетраэдрами. По радиационной стойкости минералы располагаются в следующий ряд: шпинель – оливин – авгит – плагиоклаз – кварц. В соответствии с этим у горных пород радиационная устойчивость возрастает по мере замещения в породах каркасных минералов на ленточные, цепочечные, островные – от гранитов, диоритов к габбро, базальтам, пироксенитам, оливинитам.

Каменное литье, получаемое путем кристаллизации расплавов горных пород, хорошо зарекомен-

довало себя как химически- и износостойкий материал, заменяющий металлы в различных отраслях промышленности. В пользу перспективности использования каменного литья при захоронении радиоактивных отходов свидетельствуют следующие его свойства: отсутствие летучих компонентов, открытых пор и каверн, высокие прочностные характеристики, коррозионная стойкость, возможность получения изделий сложной формы методом литья, недефицитность и низкая стоимость сырья. Изменения свойств многофазных стеклокристаллических материалов под влиянием ионизирующих излучений имеют сложный характер и зависят от фазового состава и структуры материала. Систематических работ по изучению влияния радиации на стеклокристаллические материалы и, в частности, на каменное литье не проводилось.

Изученный нами габбро-диабаз имеет габбро-офитовую структуру, состоит из альбита, актинолита, хлорита, минералов группы эпидот-цоизита, гидрооксидов железа. Для пироксенового порфирита характерна порфиридная структура. Вкрапленники представлены авгитом, реже – плагиоклазом. Основная масса состоит из тремолита, альбита, лейкоксена, хлорита, цоизита. Прочность горных пород составляет 60–80 МПа соответственно.

Исследована радиационная стойкость двух видов каменного литья, отличающихся по химико-минералогическому составу (табл.): магнетит-пироксенового на основе диабазы (состав 1) и железистого пироксенового из порфирита (состав 2), а также стекла, аналогичных двум видам каменного литья. Кроме того, изучена радиационная стойкость плагиоклазового стекла, близкого по составу межкристаллитному стеклу каменного литья.

Магнетит-пироксеновое литье (состав 1) содержит в химическом составе 15–16% оксидов железа. При кристаллизации расплава выделяются крупные дендриты магнетита размером 80–100 мкм, между которыми кристаллизуется мелкозернистый пироксен (рис. 1, а). В железистом пироксеновом литье (состав 2) количество оксидов железа не превышает 11%.

Химический состав каменного литья, масс. %

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	H ₂ O	ппп	Сумма
1	50,50	2,16	12,52	7,95	7,33	0,22	6,85	7,99	2,73	0,86	0,58	0,04	0,28	100,01
2	51,86	1,59	13,40	3,55	7,33	0,18	8,20	9,67	2,23	0,80	0,38	0,05	0,34	99,65

При охлаждении расплава первым кристаллизуется пироксен в виде сферолитов и перистых агрегатов размером 15–80 мкм; в качестве второй фазы выделяются точечные кристаллы магнетита размером 2–4 мкм (рис. 1, б). Оба вида каменного литья содержат остаточное стекло, находящееся в интерстициях между кристаллическими образованиями.

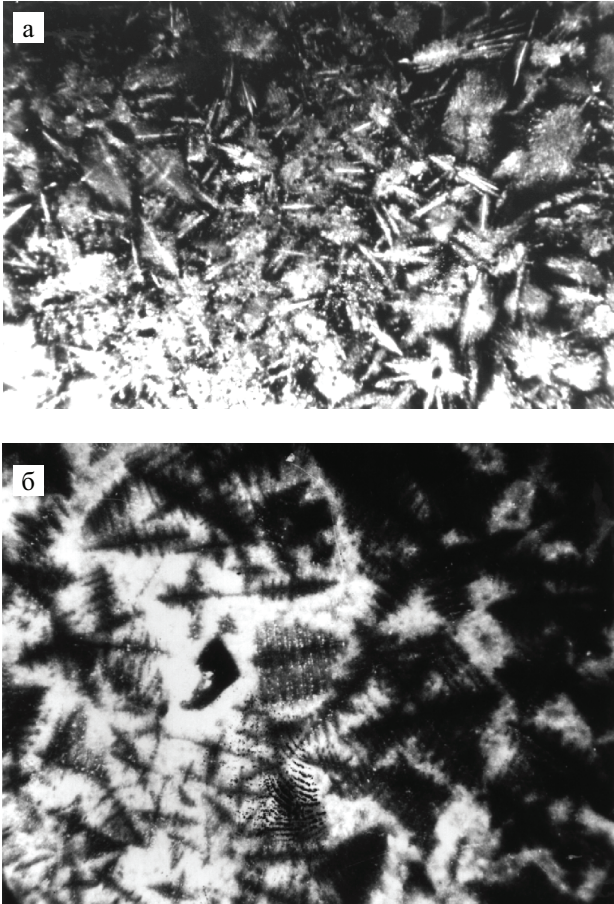


Рис. 1. Структура каменного литья:

а – состав 1, б – состав 2

Каменное литье двух составов отвечает основным требованиям, предъявляемым к контейнерам: имеет низкую пористость (0,1–0,5%) и водопоглощение (0,08–0,34%), не содержит раковин, имеет высокую прочность на изгиб (77–115 МПа) и сжатие (230–490 МПа), химическую стойкость (95–99% в 20%-й НСl), водостойкость – 1 кл.

Для облучения образцов использованы источники γ - Co^{60} , ГУГ-120, КПУ-29, МГУ-30. Мощность дозы облучения 52–100 кГр/ч. Максимальная доза облучения $2 \cdot 10^5$ кГр. Чтобы исключить влияние воды, облучение проводилось в стеклянных запаянных ампулах или в алюминиевой фольге. Облучение проводилось в ИФХ РАН.

Радиационная стойкость оценивалась по влиянию γ -облучения на свойства: фазовый состав и структуру, валентное состояние железа, прочность при трехточечном изгибе, микротвердость, упругие характеристики по стандартным методикам (Лебедева, Озерова, 1998). Изучены процессы диффузии ионов Р, Sr, Cs в каменное литье и горные породы из наплавленных

стекел, моделирующих радиационные отходы (метод электронно-зондового анализа).

По данным рентгенофазового анализа, оптической и электронной микроскопии установлено, что при облучении изменений в минеральном составе и структуре горных пород, каменного литья, а также стекел не происходит, отмечается стабильность межплоскостных расстояний основной кристаллической фазы – пироксена. Методами рентгенофазового, химического анализов, мессбауэровской и ЭПР-спектроскопии показано, что γ -облучение практически не изменяет валентного состояния ионов железа. Для физико-механических свойств каменного литья и соответствующих им по составу стекел на начальных стадиях облучения (до дозы 2×10^4 кГр) характерно некоторое снижение прочности на 10–15%, микротвердости – на 20%, упругости – на 4%.

С повышением дозы облучения значения характеристик приближаются к исходным (рис. 2). Это можно объяснить возникновением временных пространственных дефектов либо развитием незначительной напряженности структуры в кристаллической и стеклообразной фазах и последующим радиационным отжигом. Для исследованных горных пород наблюдается радиационное упрочнение на 15–25% при дозе облучения $7 \cdot 10^4$ кГр (рис. 2).

Глубина проникновения изотопов-имитаторов радиоактивных отходов в каменное литье и горные породы даже в экстремальных условиях (температура 600 °С, доза $5 \cdot 10^5$ кГр) незначительна: коэффициент радиационно-термической диффузии не превышает 10^{-14} см²/с.

Методом люминесценции установлено, что в облученном стекле, близком по составу остаточной стеклофазе каменного литья, происходят локальные нарушения на электронном уровне: образование дырочных дефектов в кремнеалюмоокислородных тетраэдрах и локализация электронов. Эти дефекты не нарушают структуру стекел в целом, о чем свидетельствуют данные электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии (Лебедева и др., 1990). Полученные результаты показали, что горные породы основного состава независимо от их химико-минералогического состава, а также каменное литье и стекла на их основе являются радиационностойкими.

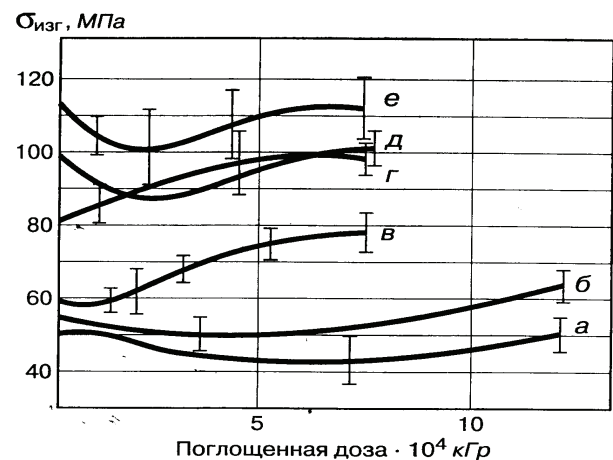


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе от дозы облучения:

а – стекло состава 1; б – стекло состава 2; в – габбро-диабаз; г – пироксеновый порфирит; д – литье состава 1; е – литье состава 2

Следующим этапом явилась разработка технологии получения контейнеров в производственных условиях (завод КИМС). При нашем участии разработана технология производства контейнеров объемом 0,25–3 л с использованием в качестве сырья пироксенового порфирита. Основанием для выбора сырья послужили более высокие прочностные характеристики каменного литья на основе порфирита как до, так и после облучения. Кроме того, многолетний заводской опыт показал его пригодность для производства каменного литья различной номенклатуры: плит и фасонных изделий методом статического литья в земляные формы, труб большого диаметра (до 500 мм) и втулок методом центробежного формования. Применение расплава из габбро-диабазы для крупногабаритных изделий сложной конфигурации затруднено из-за низкой технологической термостойкости – образования трещин в процессе кристаллизации вследствие выделения крупных кристаллов магнетита.

При изготовлении контейнеров основной задачей являлось получение полых изделий с дном. На камнелитейных предприятиях производятся полые изделия в виде труб, втулок, фасонных изделий, полые изделия с дном не производятся.

Разработка технологии производства контейнеров осуществлялась с использованием статического и динамического способов в два этапа:

1) отливка контейнеров емкостью 200–300 мл статическим способом. При этом способе были отработаны такие параметры, как оптимальная геометрия, толщина стенки, материал формы и состав стержневой смеси, способ заливки расплава, повышение кристаллизационной способности;

2) отливка контейнеров емкостью 3 л для стендовых испытаний статическим и центробежно-статическим методом.

По статическому способу расплав заливается в разъемную металлическую форму на головку стержня, формирующего полость в отливке. После частичного затвердевания отливки форма разбирается и отливка кристаллизуется в туннельной либо камерной печи. По динамическому способу заливка расплава осуществляется во вращающийся кокиль на центробежной горизонтальной машине. Затем в полость полученной втулки заливается дно. Далее отливка проходит кристаллизацию. Центробежно-статическим методом отлито 20 контейнеров. Материал контейнеров имел следующие свойства: прочность на поперечный изгиб 82,7–106,5 МПа; удельная ударная вязкость 3,25–4,12 кг · см/см²; термостойкость 600–650°.

В настоящее время Кондопожский завод готовится к производству двухслойных контейнеров «Камень-бетон» объемом 0,3–0,9 м³ для захоронения радиоактивных отходов, а также токсичных материалов. Контейнер состоит из внутреннего защитного слоя из каменного литья на основе пироксенового порфирита, обеспечивающего контейнеру герметичность и высокую антикоррозийную и радиационную стойкость, а также наружной бетонной оболочки, обеспечивающей контейнеру необходимую прочность и биологическую защиту.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что горные породы основного состава, каменное литье и стекла на их основе могут быть использованы в качестве барьеров для захоронения радиоактивных отходов. Горные породы основного состава могут служить геологической средой (естественным барьером) при захоронении отходов.

ЛИТЕРАТУРА

Дубровский В. Г. Радиационная стойкость строительных материалов. 1977. 227 с.

Лебедева Г. А., Озерова Г. П. Каменное литье как радиационностойкий материал // Строительные материалы. 1998. № 5.

Лебедева Г. А., Озерова Г. П., Мельянцева Р. С., Терно-

вой А. Н. Исследование влияния γ -облучения на структуру петругических стекол // Геолого-технологические исследования минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1990. С. 38–40.

Пикаев А. К. Современная радиационная химия // Твердое тело и полимеры. М., 1998. 443 с.