

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ КМА

yrndo@mail.ru

Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.,
Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Матюхин П.В., канд. техн. наук, доц.,
Ястребинская А.В., канд. техн. наук, доц.,
Куприева О.В., аспирант,
Самойлова Ю.М., аспирант
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Рассмотрены научно-технические основы создания высокоэффективных композиционных материалов для транспортных контейнеров отработанного ядерного топлива. Предлагаемая компоновка материалов в радиационно-защитном блоке контейнера учитывает весь спектр ионизирующего излучения ОЯТ. Достигнута возможность синтеза высокодисперсных гидрофобных металлоорганосилоксановых порошков, в силоксановой цепи которых содержится химически связанный гадолиний с высокой концентрацией атомов гадолиния в олигомерном объеме. Проведенные исследования позволили разработать научные основы модифицирования структуры и свойств полимерных композитов, предусматривающие направленное регулирование их надмолекулярной структуры путем введения пластифицирующих и модифицирующих добавок.

Ключевые слова: отработанное ядерное топливо, транспортные контейнеры, органосиликанат гадолиния, синтез, полиалканимидная матрица, металлобетонная оболочка, железорудные концентраты КМА, модифицирование, свойства

Для решения проблемы отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в России, с учетом сложившейся ситуации, технических и экономических возможностей, а также международного опыта наиболее эффективно долговременное хранение ОЯТ в контейнерах. Выполнение всех условий долговременного хранения ОЯТ с максимальной гарантией безопасности возможно на основе технологии хранения ОЯТ в

хранилищах контейнерного типа с использованием контейнеров двухцелевого назначения (для хранения и транспортирования). При этом необходима разработка транспортных контейнеров обладающих высокими эксплуатационными, нейтроно- и гамма-защитными свойствами с учетом протекающих нейтронно-физических процессов в ОЯТ. Долговременный срок хранения должен быть обеспечен надежностью конструкции контейнера и использованием материалов, позволяющих хранить ОЯТ в течение до 100 и более лет, исключая возможность контакта с биосферой [1,2].

Работы по созданию контейнеров, отвечающих нормам безопасности МАГАТЭ при перевозках радиоактивных веществ, велись в СССР с начала 70-х годов. В научно- производственном объединении по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова были выполнены тепловые и прочностные расчеты транспортного упаковочного контейнера ТУК-6 для 30 ОТВС (отработанные тепловыделяющие сборки) ВВЭР 440 (водоводяной энергетический реактор мощностью 440 МВт) и ТУК-10 для шести ОТВС ВВЭР-1000 с корпусом контейнера из углеродистой стали, ТУК-13В для 12 ОТВС ВВЭР-1000, ТУК-18, ТУК-19 с корпусом из низкоуглеродистой и нержавеющей стали. В период разработки характеристики отечественных контейнеров в основном соответствовали мировому уровню. Однако, к настоящему моменту, технические параметры отечественных контейнеров для ОЯТ ВВЭР уступают зарубежным ТУК для ОЯТ реакторов PWR (легководный ядерный реактор под давлением) и BWR (легководный кипящий ядерный реактор) [3].

ТУК включает в себя два элемента – собственный защитный контейнер (наружная упаковка) и чехол (внутренняя упаковка), изготовленных из различных видов стали, высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (контейнеры Castor V19/52) или металлобетонный контейнер “Constor RBMK-1500”.

К недостаткам отечественных ТУК относят:

- малая вместимость (12 ОТВС); зарубежные ТУК и вмещают 18-19 ОТВС;

- жидкая нейтронная защита на основе водного раствора этиленгликоля может быть утрачена при авариях и, особенно, в очаге пожара;

- в чехлах ТУК отсутствуют элементы, обеспечивающие интенсификацию теплопередачи в полости контейнера (мощность суммарного остаточного тепловыделения 12 ОТВС в контейнерах ТУК-

132 не превышает 20 кВт, тогда как в зарубежных контейнерах – до 48 кВт). За рубежом в чехлах широко используют алюминий и борированный алюминий, позволяющий решать одновременно проблемы ядерной безопасности и интенсификации теплопередачи в полости контейнера;

- недостаточные радиационно-защитные характеристики тяжелого бетона, применяемого в металло-бетонных контейнерах.

В связи с этим необходима разработка научно-технических основ создания высокоэффективных композиционных материалов для радиационной защиты в ТУКах для ОЯТ, учитывающих весь спектр ионизирующего излучения.

Предлагаемая авторами компоновка материалов в радиационно-защитном блоке контейнера и общий вид ТУК для ОЯТ представлены на рис. 1. Основными элементами контейнера, выполняющими теплоотводящую и радиационно-защитную функции, являются:

- металлокомпозит на основе алюминиевой матрицы, наполненной модифицированным гематитом (теплоотведение и защита от гамма-излучения);

- бетон на основе портландцемента, наполненный магнетитом и модифицированным гидридом титана (защита от гамма излучения, быстрых и надтепловых нейтронов);

- термостойкий полимерный композит на основе полиалканимидной матрицы, наполненной органосиликанатом гадолиния (защита от тепловых нейтронов).

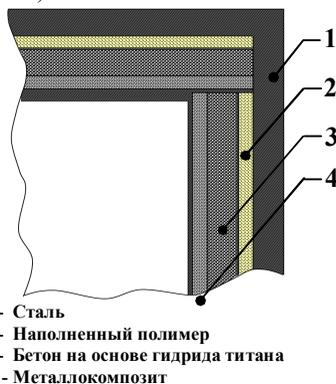


Рисунок 1 – Общий вид ТУК для ОЯТ и предлагаемая компоновка материалов в радиационно-защитном блоке контейнера (продольный разрез)

Наружную и внутреннюю оболочки контейнера составляют, соответственно, низкоуглеродистая и нержавеющая сталь (обязательные элементы конструкции ТУК, утвержденные МАГАТЭ).

Получение металлокомпозиционного материала основано на введении в металлическую алюминиевую матрицу модифицированного гематитового концентрата КМА, с последующим компактированием композита в расплаве. Создание на поверхности гематита корундовой оболочки позволяет наиболее равномерно распределить наполнитель в алюминии и обеспечить необходимую совместимость компонентов, что обеспечивает высокие физико-механические и конструкционные свойства материала.

Бетонный композит получают на основе цементного вяжущего и модифицированной дроби гидроксида титана с дополнительным введением железистых и пластифицирующих добавок. Создание на поверхности дроби боросиликатной оболочки позволяет увеличить термическую стабильность гидроксида на 200-250 °С и повысить нейтронно-защитные свойства композита в надтепловой области.

Синтез металло- и бетонного композита подробно рассмотрен авторами ранее в публикациях [4-7]. В данной статье представлены результаты исследований получения полимерных композиционных материалов на основе высоконаполненной органосиликатом гадолиния полиалканимидной матрицы.

Для синтеза металлоолигомера выбран растворимый в воде метилсиликат натрия ($\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, где $\text{R}=\text{CH}_3$) и водный раствор, содержащий ионы Gd^{3+} . Реакция взаимодействия метилсилката натрия с ионами гадолиния в водном растворе протекает по механизму замещения ионов натрия в силолятной группе (Si-ONa) алкилсилката натрия на ион гадолиния (схема 1). На это указывает отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения ($\gamma\text{Si-ONa}$) в синтезированном полиалкилсилкате гадолиния (ПМСГ) при 965 см^{-1} , характерной для полиалкилсилката натрия (рис. 2).

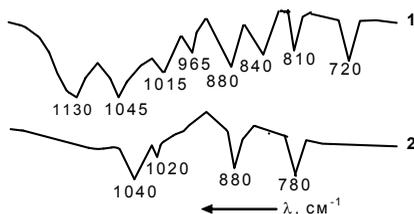
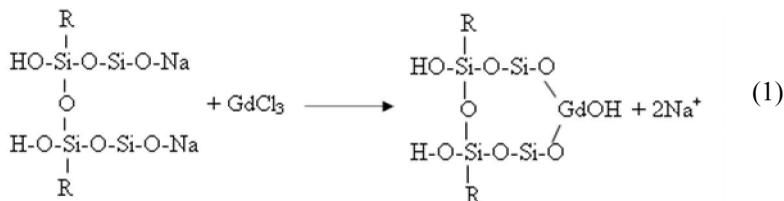
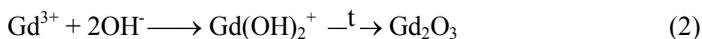
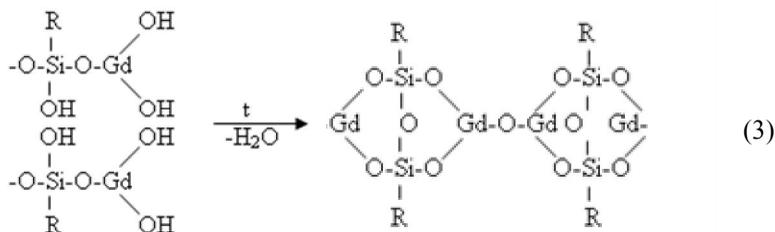


Рисунок 2 – Фрагменты ИК-спектров: 1 – полиметилсиликат натрия; 2 – полиметилсиликат гадолиния

Так, как алкилсиликаты натрия в воде гидролизуются с образованием щелочи, при синтезе полиалкилсиликата гадолиния возможно образование гидроксида гадолиния, который при температуре 250⁰С дегидратирует до оксида гадолиния.

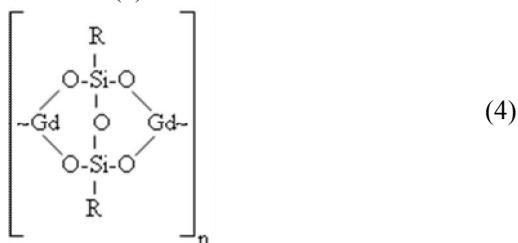


Вместе с тем, исчезновение полосы поглощения ($\nu\text{Si-OH}$) при 840 cm^{-1} и 810 cm^{-1} для полиметилсиликата гадолиния показывает, что в условиях получения металлоолигомера может иметь место также поликонденсация молекул олигомера по схеме (3).



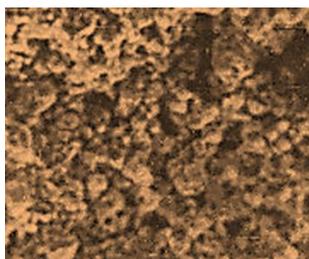
Происходит образование циклических структур, и сшивка олигомерных молекул с увеличением числа силоксановых связей. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям группы ($\gamma\text{Si-O-Gd}$) в ИК-спектрах отчетливо не проявляются. Возможно, это связано с тем, что полоса поглощения связи ($\gamma\text{Si-O}$) в (Si-O-Gd) лежит в области 950 см^{-1} , а связи ($-\text{O-Gd}-$) в области $430\text{-}660\text{ см}^{-1}$, где в спектрах исходных кремнийорганических олигомеров располагаются интенсивные полосы поглощения.

Схема элементарного звена олигомерной цепи образующегося ПМСГ, представляется в виде схемы (4).

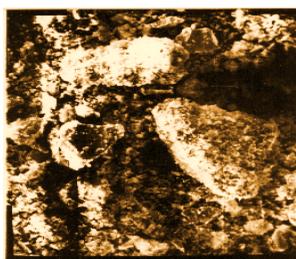


Таким образом, достигается возможность осуществить направленную модификацию наполнителя в процессе совместного синтеза металлоолигомера и гадолиниевого наполнителя, т.е. получить гидрофобный наполненный (краевой угол смачивания ПМСГ составляет $110\text{-}120^\circ$) металлоолигомер в гомогенной среде.

Электронно-микроскопическое исследование отвержденных пленок ПМСГ свидетельствует об их глобулярной структуре с взаимно переплетающимися тяжами (рис. 3).



x 2500



x 12500

0,25 мкм

Рисунок 3 – Электронные фотографии микроструктуры полиметилсиликоната гадолиния

Большие размеры глобул (0,1-0,25) мкм указывают на то, что каждая глобула является агломератом сшитых олигомерных молекул с включением в них оксида гадолиния (длина линейной молекулы ПМСГ с максимальной степенью полимеризации, равной $n=12$, составляет около 0,007 мкм).

Элементарный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера приведены в табл. 1. Насыпная плотность ПМСГ составляет 2124 кг/м^3 , а максимальная плотность при уплотнении достигает 4513 кг/м^3 .

Таблица 1 – Элементарный состав и молекулярная масса олигомерного порошка полиметилсиликоната гадолиния

Олигомер	Атомный состав, %мас.					Молекулярная масса
	Si	Gd	O	H	C	
ПМСГ	11,67	65,41	16,67	1,25	5,0	5760

Разработаны технологические режимы получения радиационно-защитных полимерных композиционных материалов на основе высоконаполненной органосиликанатом гадолиния полиалканимидной матрицы (ПАИ). Композиционные материалы получали смешением порошкообразного ПАИ и наполнителя ПМСГ в смесителе, их механоактивацией в струйной мельнице, последующим смешением композиции с пластифицирующей добавкой синтетической жирной кислотой - СЖК, фракции $C_{17}-C_{21}$ в количестве 0,5 % мас. на вальцах при температуре 200°C в течение 10 мин и дальнейшей переработкой методом литья.

Механоактивация порошкообразной смеси (ПАИ-ПМСГ) в мельницах струйного типа обеспечивает аккумуляцию значительных величин внутренних энергий в материалах. Механоактивация ПАИ приводит к снижению интенсивности эндотермического эффекта термодеструкции полимера на 20-25 % (по данным ДТА в области температур $500-530^{\circ}\text{C}$, рис.8) по сравнению с не активируемым ПАИ. Данный факт подтверждается и термовесовым анализом (рис. 4).

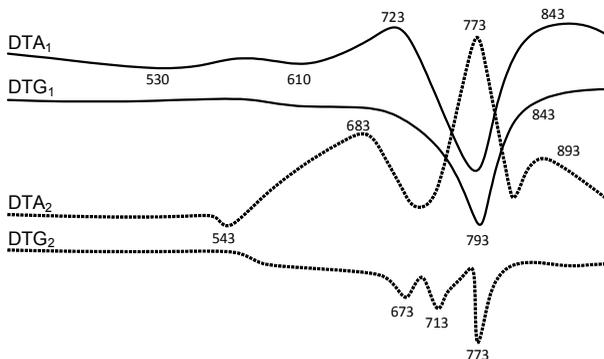


Рисунок 4 – Кривые ДТА исходного ПАИ (DTA 1, DTG 1) и подвергнутого активации в струйной мельнице (DTA 2, DTG 2)

По данным ДТА для чистого ПАИ максимальная термодеструкция наблюдается при 530°C , сопровождающаяся эндотермическим эффектом ($\Delta H = 195$ кДж/моль). В этой же области температур для ПМСГ на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект ($\Delta H = -201$ кДж/моль, по данным калориметрии). Таким образом, в процессе механоактивации бинарной системы (ПАИ-ПМСГ) происходит в значительной степени взаимная компенсация термических эффектов в температурной области около 530°C .

При разрушении ПМСГ и композиций на его основе с помощью метода ЭПР зарегистрировано образование парамагнитных центров (ПМЦ) свободно-радикального (нейтральных дефектов с не спаренными электронами) и ионного типов (рис. 5). Стрелкой на спектрах ЭПР показано положение линии ДФПГ ($g = 2.0036$).

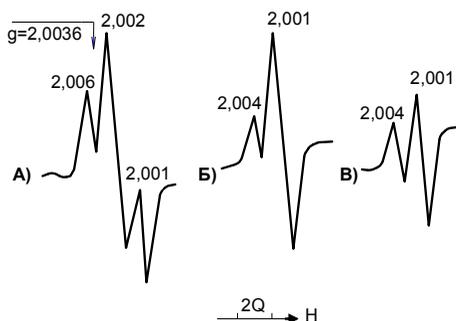


Рисунок 5 – ЭПР-спектры механоактивированного ПМСГ

Дуплетный характер кислородных ПМЦ вызван в результате разрывов связей по типу: $\text{Si-ONa} \longrightarrow \text{Si-O} + \text{Na}^+$ и $\text{Si-OH} \longrightarrow \text{Si-O}\bullet + \text{H}$. Наблюдается линия пониженной интенсивности с $g = 2.001$ от ПМЦ $\equiv\text{Si}\bullet$. Невысокая концентрация кремниевых центров в ПМСГ, по-видимому, вызвана влиянием щелочного катиона (Na^+) в силонолятной группировке ($\equiv\text{Si-ONa}$) органосилоксана, т.к. в ПМСГ возрастает роль уже кремниевых ПМЦ. Две линии ПМЦ: слабой $g = 2.004$ и интенсивной $g = 2.001$, относятся соответственно к Gd^{3+} и $\equiv\text{Si}\bullet$ с преобладанием последних ПМЦ.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при диспергировании ПМСГ-наполнителя связи Si-O разрываются по гетеролитическому механизму:



а ПМЦ $\equiv\text{Si}\bullet$ образуются в результате захвата электронов ионами кремния:



ПМЦ- $\text{O}\bullet$ и электроны проводимости (I_{np}) могут зарождаться по схеме:



Подобные переходы являются следствием наиболее сильной деформации структуры силоксанов под действием механических напряжений. Учитывая, что в ПМСГ преобладают кислородные ПМЦ, можно вполне обоснованно считать, что при замещении в силонолятной группе ионов Na^+ на ионы Gd^{3+} :



образуется более жесткий металлосилоксановый каркас. В результате в ПМСГ имеет свободно-радикальный кремниевый характер ПМЦ.

Полученные экспериментальные данные по ЭПР-спектроскопии указывают на взаимодействие ПАИ с ПМСГ при их совместной механодеструкции в струйной мельнице. Об этом свидетельствует резкое снижение интенсивности ПМЦ кремниевого типа в композите (ПАИ-ПМСГ).

Таким образом, механодеструкция ПМСГ и ПАИ является эффективным средством получения как высокодисперсной капсулированной системы, в которой дисперсной фазой является ПМСГ, экранируемой внешней полиалканимидной оболочкой, так и физико-химическим взаимодействием данных фаз за счет образования

при механоактивации активных химических центров различной природы.

Заключение. Авторами рассмотрены научно-технические основы создания высокоэффективных композиционных материалов для транспортных контейнеров отработанного ядерного топлива. Предлагаемая компоновка материалов в радиационно-защитном блоке контейнера учитывает весь спектр ионизирующего излучения ОЯТ.

Достигнута возможность синтеза высокодисперсных гидрофобных металлоорганосилоксановых порошков, в силоксановой цепи которых содержится химически связанный гадолиний с высокой концентрацией атомов гадолиния в олигомерном объеме.

Проведенные исследования позволили разработать научные основы модифицирования структуры и свойств полимерных композитов, предусматривающие направленное регулирование их надмолекулярной структуры путем введения пластифицирующих и модифицирующих добавок. Это позволило заметно улучшить технологические и эксплуатационные характеристики разработанных композиционных материалов.

Полученные данные позволяют рекомендовать разработанные материалы для проведения дальнейших исследований их радиационной стойкости и радиационно-защитных свойств к нейтронному и гамма излучению с учетом состава ОЯТ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08067 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Вопросы утилизации АПЛ / Бюл. №1 (12). 2010.
2. Григорьев А. История и состояние системы обращения с ОЯТ и РАО на Северо-Западе Российской Федерации // Доклад на семинаре КЭГ "Обращение с РАО ядерного наследия перед захоронением: переработка, кондиционирование и хранение". 17-19 мая 2011, Херингсдорф – Остров Узедом, Германия, 2011.
3. Кашка М.М. Комплексная утилизация плавучей технической базы "Лепсе" // Доклад на семинаре КЭГ "Утилизация судов атомного технологического обслуживания и надводных кораблей ядерными энергоустановками". 24-26 мая 2005, Мурманск, Россия. URL: www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/EG/documents/ws052005_11R.pdf, 2005.

4. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Куприева О.В., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Модифицирование поверхности гидрида титана боросиликатом натрия // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 19-24.
5. Куприева О.В. Материалы нейтронной защиты на основе гидрида титана // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. Т. 23. №4. Ч.2. С. 41-42.
6. Матюхин П.В. Радиационно-защитный конструкционный композиционный материал // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. Т.28. №9. С.40-41.
7. Самойлова Ю.М. Композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и высокодисперсных оксидов тяжелых металлов - эффективный материал для формирования радиационно-защитных инженерных барьеров // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 1. С. 30-34.