



УДК 621.039-78

А.Ю. АНДРИАНОВ, канд. техн. наук, доцент,

Е.А. ДЖУР, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, А.В. КУЛИК, канд. техн. наук, доцент  
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепропетровск

## МНОГОСЛОЙНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Предложена концепция многослойной структуры материала, призванная обеспечить необходимый комплекс эксплуатационных свойств для средств изоляции радиоактивных отходов. Приведены результаты отработки методов формирования полимерного композита, включая особенности его неразъемного соединения с другим композитом с целью образования многослойного гетерогенного материала. Исследована радиационная стойкость и степень ослабления гамма-излучения для полимерного композита.

**Ключевые слова:** материал, контейнер, радиоактивные материалы, гамма-излучения, полимерный композит, технология.

Обеспечение надежной изоляции и хранения радиоактивных отходов (РАО) является одной из приоритетных задач в сфере экологической безопасности Украины, которая затрагивает также и другие аспекты государственной деятельности, направленные на обеспечение национальной энергетической стабильности. На сегодняшний день основным источником радиоактивных отходов являются атомные электростанции, на которых, по состоянию на 01.07.2005 г., хранилось: фильтрованных материалов 1146,41 м<sup>3</sup>; кубового остатка 11853,6 м<sup>3</sup>; солевого плава 5295,1 м<sup>3</sup>; твердых РАО низкой (27514,06 м<sup>3</sup>), средней (1390,5 м<sup>3</sup>) и высокой (162,98 м<sup>3</sup>) активности [1]. Ежегодно один реактор ВВЭР-440 вырабатывает ориентировочно до 170 м<sup>3</sup> кубового остатка, 11 м<sup>3</sup> низко- и высокоактивных сорбентов, 200 м<sup>3</sup> твердых РАО разной активности и около 16 т отработанного ядерного топлива; один реактор ВВЭР-1000 – 300 м<sup>3</sup> кубового остатка, 21,3 м<sup>3</sup> низко- и высокоактивных сорбентов, 300 м<sup>3</sup> твердых РАО разной активности и около 23 т отработанного ядерного топлива [2]. Решение вопроса безопасной изоляции РАО позволит обеспечить как стабильность работы, так и развитие атомной энергетики, доля которой в выработке электроэнергии Украины, по данным Министерства топлива и энергетики, в 2008 г. составила 46,9 %, в 2009 г. – 48 %.

Используемые в настоящее время материалы для средств изоляции РАО – углеродистые и легированные стали, армированные бетоны, полиэтилен – имеют ряд серьезных недостатков, ограничивающих срок их эксплуатации. Бетоны, несмотря на их низкую стоимость и высокую технологичность, склонны к водопроницаемости

с последующей потерей герметичности вплоть до разрушения, вызванного рядом процессов: сульфатная атака, коррозия стальной арматуры, выщелачивание ионов кальция, реакции щелочь-наполнитель [3]. Углеродистая сталь, обладающая высокой прочностью и низкой стоимостью, склонна к коррозии, а легированная сталь – к точечной коррозии, вызванной как воздействием окружающей среды, так и гальваническими реакциями [4]. Полиэтилены, обладая высокой герметичностью и достаточной прочностью, характеризуются низкой радиационной стойкостью, поэтому их использование ограничивается средствами изоляции, поглощаемая доза которых в период эксплуатации не превышает 50 кГр [5].

Современные правила обращения с РАО требуют применения новых контейнерных материалов, способных обеспечить широкий комплекс свойств, необходимых для обеспечения высокой степени изоляции РАО на протяжении значительного периода времени. Перспективным в этом направлении считаются работы, связанные с разработкой высокогерметичных контейнеров, называемых в международной практике НИС (high integrity containers). Эти контейнеры представляют собой защитные средства изоляции, состоящие из нескольких материалов и объединяющие их полезные свойства в одной структуре. В составе НИС могут использоваться коррозионно-стойкие металлические сплавы, модифицированный бетон или металлы с полимерным покрытием, но наиболее перспективными следует считать структуры на основе полиэтилена высокой плотности в бетонной оболочке, называемой оверпаком (overpack) [6]. Следует отметить, что термин «оверпак» не прижил-

ся в отечественной терминологии и, согласно справочнику МАГАТЭ, означает вторичный (или дополнительный) внешний контейнер для одной или нескольких упаковок РАО, используемый для сбора, транспортировки, хранения и/или захоронения [7]. Совмещение полезных свойств разнородных материалов в составе таких контейнеров соответствует концепции композиционных материалов (КМ). Однако в КМ все входящие компоненты интегрированы в одну неразъемную структуру, тогда как высокогерметичные контейнеры представлены набором гомогенных оболочек.

В рамках проекта Научно-технологического центра в Украине проводились работы по исследованию и разработке конструкционного материала для средств изоляции РАО. Материал представляет собой гетерогенную структуру, состоящую из двух компонентов: многослойного полиметаллического композита (МПК) и полимерного композита (ПК) – рис. 1.

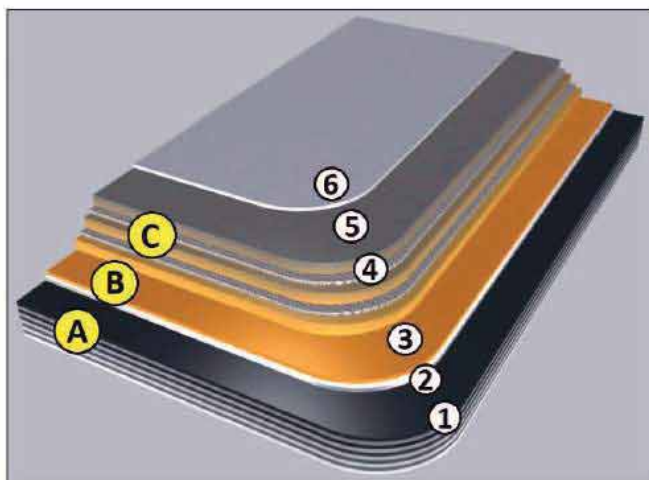


Рисунок 1 – Структура материала:

А – многослойный полиметаллический композит; В – место адгезионного соединения композитов; С – полимерный композит; 1 – один из слоев МПК; 2 – металлический слой (субстрат адгезионного соединения); 3 – полимерный слой (адгезив соединения); 4 – стеклоткань; 5 – один из слоев ПК; 6 – защитное покрытие

Первый КМ представлен совокупностью металлических слоев с разным атомным номером, которые расположены в порядке, обеспечивающем максимальное альbedo гамма-излучения и таким образом реализующем повышенную защиту на низких энергиях гамма-излучения (наиболее вредных для здоровья человека). Второй КМ представлен стеклоармированным терморезистивным полимером, включающим высокодисперсный наполнитель на основе порошков тяжелых металлов, увеличивающих степень поглощения гамма-излучения. Сама концепция материала позволяет обеспечить ши-

рокий комплекс эксплуатационных свойств контейнера и основная задача, поставленная в проекте, заключалась в обеспечении высоких удельных по массе гамма-защитных свойств.

В данной работе освещены основные результаты, полученные сотрудниками Днепропетровского национального университета в процессе формирования и исследования основных свойств одного из компонентов конструкционного материала – полимерного композита.

В основу разработки ПК положены два взаимоисключающих физических эффекта, сущность которых состоит в следующем: при одних условиях возможно аномальное пропускание высокодисперсными средами рентгеновского и гамма-излучения, при других – аномальное ослабление [8–9]. Также в концепции ПК использованы общие подходы к разработке и технологии изготовления композиционных материалов, хорошо зарекомендовавших себя в ракетно-космической технике и используемых для создания средств изоляции РАО [10–11].

Концепция многослойной структуры материала позволяет локально реализовать принцип многобарьерной защиты, который в общем случае применим для хранилищ или могильников РАО и подразумевает наличие нескольких естественных или инженерных барьеров, предотвращающих распространение изолируемых радионуклидов. Барьерами в ПК служит совокупность разнонаполненных полимерных слоев и несколько слоев гидроизоляционной стеклоткани, которая также выполняет функцию упрочнения материала.

Состав наполнителя изменяется от слоя к слою с целью обеспечения необходимых физических свойств материала, таких как теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, ослабление интенсивности гамма-излучения. Однако качественный состав наполнителя выдерживается таким образом, чтобы сохранить постоянство коэффициента теплового расширения в каждом слое, что позволяет избежать накопления внутренних напряжений при эксплуатации материала в атмосферных условиях со значительными как суточными, так и сезонными колебаниями температуры. Основным компонентом наполнителя может служить высокодисперсный порошок любого тяжелого металла, характеризующийся высокой степенью поглощения гамма-излучения. Еще одним компонентом наполнителя является инертный по отношению к другим компонентам ПК дисперсный порошок, основное назначение которого заключается в равномерном распределении тяжелого компонента наполнителя в объеме ПК. Инертный компонент может обеспечивать также и определенные теплофизические или механические свойства.

Учитывая удовлетворительные адгезионные свойства (особенно к однородным материалам) большинства

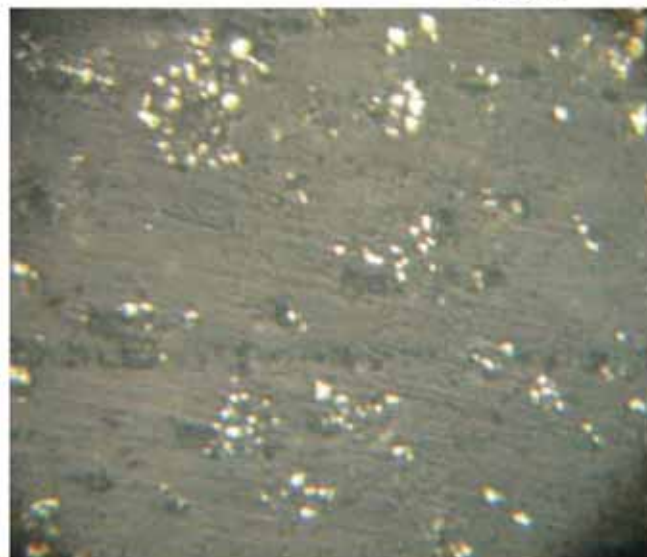


полимеров, выбранная концепция позволяет использовать различные составы внешних слоев с целью придания им заданных физико-химических свойств. Так, в зависимости от условий эксплуатации и назначения материала, внешний слой может выполнять функцию защиты от ультрафиолетового излучения или иметь высокую инертность по отношению к химически-агрессивным веществам, являющимся частью эксплуатационной среды. Известный недостаток большинства полимеров – подверженность воспламенению, поддержание и распространение горения – может быть решен с помощью внесения в промежуточные слои веществ-антипиренов, ингибирующих эти процессы. При этом совокупное использование наполненных антипиренами полимерных слоев вместе с негорючей стеклотканью позволяет значительно увеличить огнестойкость всего ПК.

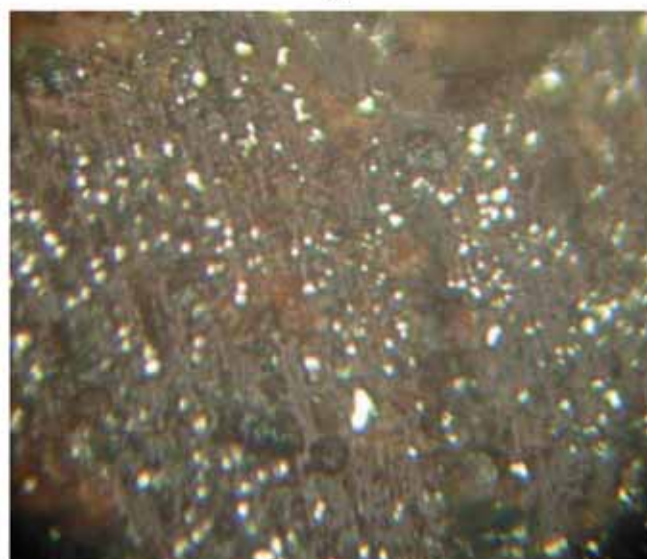
Одна из основных задач в процессе формирования материала – обеспечение равномерного распределения высокодисперсного наполнителя в полимерном слое. Задача усложнена тем, что частицы тяжелого металла склонны к седиментации и коагуляции. Первый эффект обусловлен более высоким удельным весом частиц по отношению к легкой полимерной матрице, второй – электростатическим взаимодействием металлических частиц разного размера.

Отработка процессов получения тонких (не более 1 мм) полимерных слоев, содержащих частицы тяжелых металлов, осуществлялась несколькими методами, используемыми в промышленности для получения полимерных композиционных материалов: контактное формование, распыление, пропитка и насыпка. Первые три метода основаны на использовании заранее подготовленной смеси, включающей полимерное связующее и наполнитель. Подготовка смеси осуществлялась путем механического смешения исходных компонентов. Внесение в состав наполнителя инертного компонента, а также использование более продуктивных режимов смешения позволило получить достаточно равномерное распределение тяжелой фракции наполнителя в объеме полимерного связующего (рис. 2).

Следует отметить, что не все методы удовлетворяют концепции разрабатываемого ПК. Целесообразно использовать в процессе создания материала контактное формование и распыление. С помощью рентгеновской денситометрии установлено, что эти методы обеспечивают более равномерное распределение наполнителя на макроскопическом уровне (рис. 3). Пропитка позволяет получить тонкие слои материала, однако в этом случае частицы осаждаются на поверхности волокон стеклоткани, что приводит к их локализации в отдельных зонах поверхности, соответствующих узору плетения ткани, увеличивая



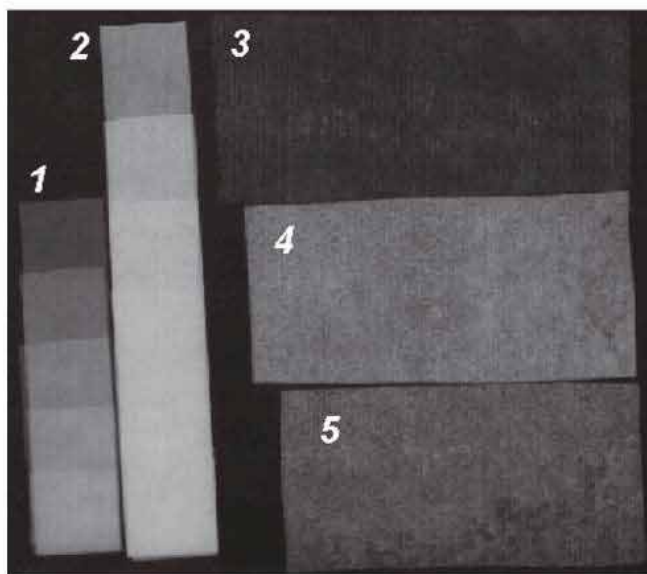
а)



б)

**Рисунок 2 – Микрошлифы (K=300) отвержденных образцов, включающих эпоксидную смолу с порошком вольфрама (а) и смесь порошка вольфрама с железным суриком (б)**

таким образом ее контрастность. При контактном формовании слои с равномерным распределением наполнителя образуются при толщине порядка 1 мм, метод практически не позволяет получать такие же тонкие слои, как в предыдущем случае. Весьма производительным методом является распыление, однако для его реализации необходимо точное дозирование растворителя и более сложное, по сравнению с предыдущими методами, оборудование. Наблюдаемая оптическая неравномерность по поверхности образца, полученного распылением, вызвана дефицитом смеси, что является следствием краевых эффектов при выполнении технологических приемов: струя смеси из распылителя была направлена таким образом, чтобы поток смеси не выходил за границы образца.



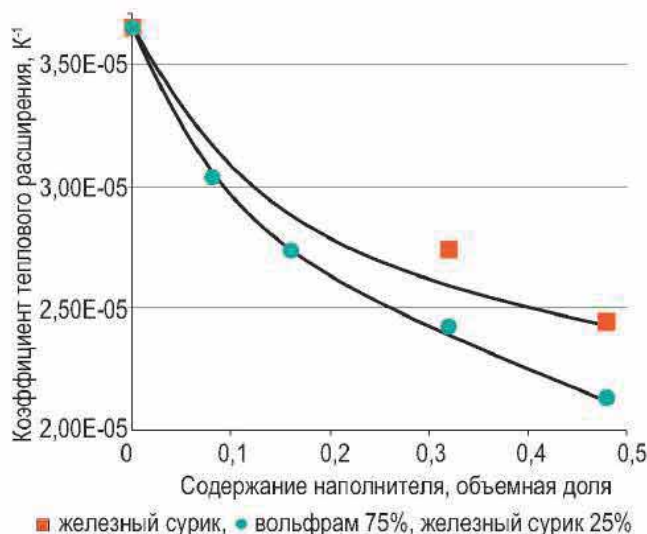
**Рисунок 3 – Рентгеновский снимок (86 кВ, 60 мА, 0,25'') образцов:**

1, 2 – свинцовые эквиваленты 50 и 125 мкм; 3 – образец, полученный пропиткой; 4 – образец, полученный контактным методом, 5 – образец, полученный распылением

В результате проведенных работ для реализации ПК были рекомендованы различные методы в зависимости от организации производства и назначения материала. Для исследований радиационно-защитных свойств ПК образцы небольших размеров изготавливались методом контактного формования, для испытания эксплуатационных свойств ПК образцы увеличенных размеров – методом распыления. При организации производства ПК или изделий из него в виде емкостей целесообразно рассмотреть варианты получения образцов высокотехнологичным методом намотки, который можно комбинировать с методом насыпки или распыления.

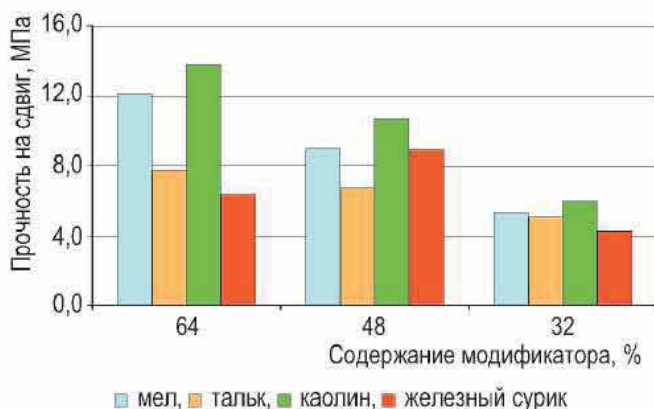
Соединение разнородных компонентов конструкционного материала осуществлялось за счет адгезионного сцепления связующего ПК с поверхностью полиметаллического композита. Задача усложнялась ввиду невысокой физической совместимости компонентов, что связано с различием (приблизительно – на порядок) их коэффициентов теплового расширения (КТР). Снижение КТР эпоксидного связующего первого слоя ПК, выполняющего одновременно функцию адгезива, достигалось путем внесения в него высокодисперсного наполнителя. Содержание наполнителя, состоящего из порошков вольфрама и железного сурика, должно быть в пределах 50 % от всего объема слоя адгезива для обеспечения соответствия КТР наполненного связующего и алюминия (рис. 4). Алюминий обладает наибольшим значением КТР из всех металлов, входящих в состав МПК, технология изготовления которого (путем физического осажде-

ния из плазмы или прокаткой в вакууме) позволяет получить на поверхности слой из любого металла.



**Рисунок 4 – Зависимость КТР от содержания наполнителя двух составов в диапазоне температур 253 К – 298 К**

Зависимость прочности на сдвиг соединения стальной пластинки с адгезивом от содержания наполнителя из порошка вольфрама и других инертных веществ, входящих в состав адгезива, является практически линейной (рис. 5). Более тяжелые компоненты наполнителя (тальк, железный сурик) приводят к выравниванию прочности на сдвиг для образцов с содержанием наполнителя 48 % и 64 %, что, возможно, связано с приближением их КТР к стали. Тем не менее, использование каолина или мела позволяет получить достаточно высокое по прочности соединение – в пределах 12–14 МПа.



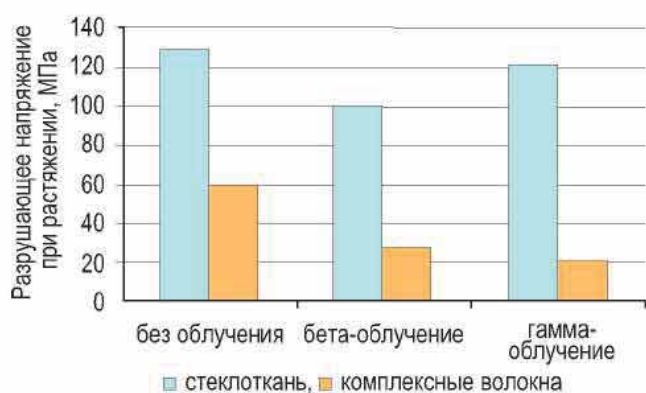
**Рисунок 5 – Влияние количественного содержания наполнителя на адгезионную прочность эпоксидного адгезива при соединении стальных пластин**

Механические свойства определялись для эпоксидных образцов, включающих высокодисперсный напол-



нитель и упрочненных комплексными волокнами или стеклотканью, до и после облучения бета-частицами и гамма-квантами до дозы 10 МЗв. При этой дозе механические свойства эпоксидных смол снижаются до 25 % [12].

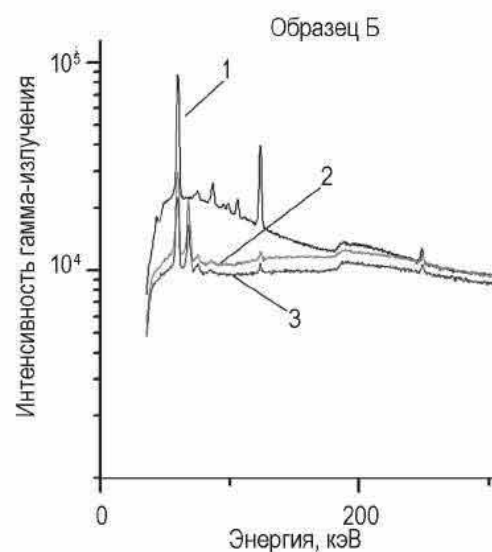
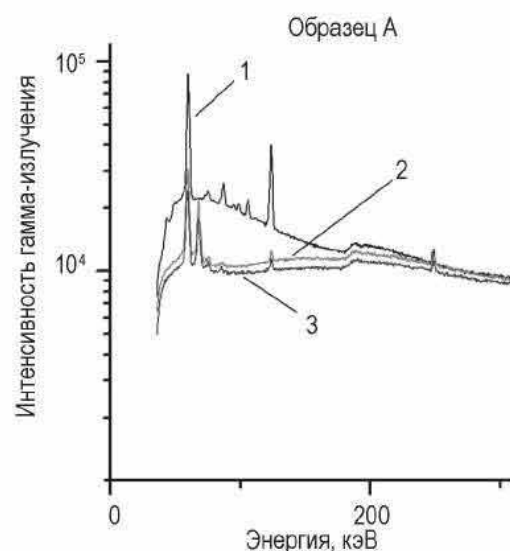
Анализ внешнего вида образцов не выявил каких-либо дефектов, изменения цвета или формы. Тем не менее, предел прочности на растяжение после облучения гамма-квантами для образцов, упрочненных комплексными волокнами, в среднем снизился на 64 %; для образцов, армированных стеклотканью, – на 7 % (рис. 6). Следует отметить, что снижение прочности на растяжение более чем на 25 % в значительной степени вызвано температурными воздействиями, возникшими в результате нагрева образцов под действием облучения высокой мощности.



**Рисунок 6 – Радиационная стойкость дисперсно-наполненных эпоксидных образцов, армированных стеклотканью и комплексными волокнами**

Радиационная стойкость образцов ПК достаточна для использования в составе конструкционного материала, где основную нагрузку воспринимает МПК. В то же время образцы, армированные стеклотканью, можно использовать и для несущих конструкций, предназначенных для изоляции РАО невысокой активности на протяжении нескольких сот лет.

Исследуемые полимерные дисперсно-наполненные защитные структуры, как и полиметаллические защитные структуры, состоящие из слоев с разным эффективным атомным номером, проявляют анизотропию свойств, связанных с ослаблением потока гамма-излучения низких энергий в нормальном направлении по отношению к плоскости слоев (рис. 7). Анализ приведенных спектров свидетельствует о том, что для обеспечения наибольшей степени анизотропии свойств в сторону повышения степени ослабления гамма-излучения необходимо, чтобы эффективный атомный номер материала изменялся от как можно меньшего значения до наибольшего в направлении распространения потока гамма-излучения.



**Рисунок 7 – Спектры интенсивности гамма-излучения, фиксируемые детектором при исследовании образцов слоистого ПК:**

- А – десятислойный образец, в котором объемное содержание вольфрама увеличивалось от слоя к слою с шагом 1,8 %, начиная с 6,3 % для первого слоя;
- Б – десятислойный образец, в котором объемное содержание вольфрама увеличивалось от слоя к слою с шагом 3,2 %, начиная с 0 % для первого слоя; 1 – без образца (спектр от лавообразных топливосодержащих масс Чернобыльского происхождения); 2 – образец расположен к источнику слоями с высоким содержанием дисперсного вольфрама;
- 3 – образец расположен к источнику слоями с низким содержанием дисперсного вольфрама

Разработанные многослойные ПК при их правильном ориентировании относительно источника излучения наибольшую защитную эффективность будут проявлять в рентгенозащитных изделиях – там, где энергия основных квантов приходится на энергии до 300 кэВ. Эффективно их применение и для средств защиты в

условиях гамма-излучения повышенных энергий. На диаграмме (рис. 8) приведены удельные защитные свойства одного из вариантов слоистого ПК в сравнении с другими конструкционными материалами на средних энергиях гамма-излучения, на которые приходится приблизительно 75–85 % выхода спектра от отработанного ядерного топлива реакторов ВВЭР.

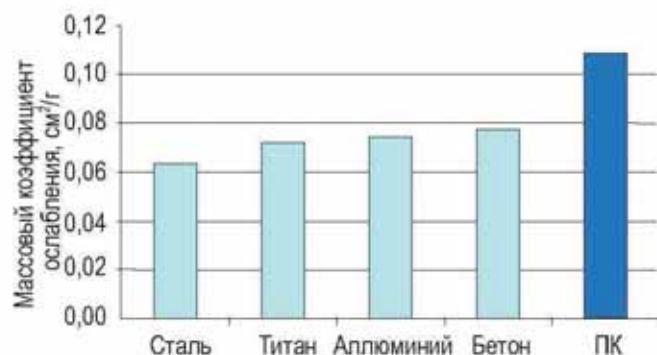


Рисунок 8 – Удельные по массе защитные свойства слоистого ПК плотностью 3,2 г/см<sup>3</sup> в сравнении с различными конструкционными материалами на энергии гамма-излучения источника <sup>137</sup>Cs (662 кэВ)

## ВЫВОДЫ

Концепция разработанного материала позволяет реализовать широкий комплекс его эксплуатационных характеристик не только за счет физико-механических свойств входящих в него компонентов, но и за счет особой многослойной структуры. Такая структура обеспечивает эффективное поглощение наиболее вредного для здоровья человека низкоэнергетического гамма-излучения, а также оптимизирует соотношение параметров «радиационная защита – удельный вес» в области средних и высоких энергий гамма-излучения. Применение разработанного материала позволяет уменьшить вес контейнеров для РАО – по сравнению с существующими аналогами из бетона и стали – на 20–30 %.

Возможен также вариант использования материала в сталебетонных контейнерных системах, что позволит увеличить их эксплуатационные свойства за счет снижения веса (сохраняя при этом уровень защиты) и повышения их коррозионной стойкости. Высокая стойкость полимерной матрицы материала к химически агрессивным веществам значительно расширяет сферу применения таких контейнеров.

После проведения санитарно-гигиенической и государственной экологической экспертизы материал может быть рекомендован для промышленного внедрения в производство средств изоляции радиоактивных отходов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хранилища радиоактивных отходов в Украине: монография / А.А. Кретинин, О.К. Авдеев, Л.И. Бернадина и др.; под ред. А.А. Сельского. – К.: Форест-А, 2008. – 320 с.; ил., табл. – Библиогр.: с. 303–306. – ISBN 966-7342-27-1.
2. Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения: монография / О.К. Авдеев, А.А. Кретинин, А.И. Леденев и др.; под ред. Э.В. Собоновича. – К.: Издательский центр «Друк», 2003. – 400 с.; ил., табл. – Библиогр.: с. 384–392. – ISBN 966-7342-27-1.
3. Long term performance of engineered concrete barriers. NISTIR 5690. – National institute of standards and technology. – Gaithersburg, 1995. – 16 p.
4. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Interim storage of radioactive waste packages. Technical Report Series. – IAEA, Vienna, 1998. – № 390. – 90 p.
5. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Long term behavior of low and intermediate level waste packages under repository conditions, TECDOC 1397. – IAEA, 2004. – 227 p.
6. Man-Sung Yim. Materials Issues in Nuclear-Waste Management / Man-Sung Yim, K. Linda Murty // JOM. – 2000. – № 52 (9). – P. 26–29.
7. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Radioactive Waste Management Glossary. – IAEA, 2003. – 54 p.
8. Джур, Е.А. Аномальные явления взаимодействия радиационного излучения с веществом / Е.А. Джур, Ю.А. Крикун, В.И. Ткаченко // Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение: XV Междунар. конф., 10–15 июня 2002 г.: тез. докл. / Нац. науч. центр «Харьк. физико-техн. ин-т». – Алушта, 2002. – С. 274–275.
9. Артемьев, В.А. Оценка ослабления гамма-излучения наноструктурными материалами / В.А. Артемьев // Атомная энергия. – 2002. – Т. 93, № 2. – С. 120–128.
10. Андрианов, А.Ю. Использование изделий ракетно-космической техники в области обращения с радиоактивными отходами. / А.Ю. Андрианов, Е.А. Джур, Ю.А. Крикун, В.И. Ткаченко // Вісник Дніпропетровського університету. – 2005. – № 8. – С. 28–38. – (серія «Ракетно-космічна техніка»).
11. Андрианов, А.Ю. Вариант контейнера для хранения среднеэнергетических радиоактивных отходов с использованием ракетно-космических технологий / А.Ю. Андрианов, Е.А. Джур, Ю.А. Крикун, В.И. Ткаченко // Космічна наука і технологія. Додаток. – 2005. – Т. 11, № 1. – С. 43–46.
12. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) и др. – М.: Советская Энциклопедия, 1977. – 3 т. – 1152 с.

Поступила в редакцию 03.12.2010



Для засобів ізоляції радіоактивних відходів запропонована концепція багатoshарової структури матеріалу, що повинна забезпечити необхідний комплекс експлуатаційних властивостей. Наведено результати відпрацювання методів формування полімерного композита, включаючи особливості його нероз'ємного з'єднання з іншим композитом з метою утворення багатoshарового гетерогенного матеріалу. Для полімерного композита проведено дослідження радіаційної стійкості та ослаблення гамма-випромінювання.

Conception of multilayer material's structure that would ensure the necessary operating characteristics was proposed for development of containers of radioactive wastes. Processes of manufacture and glue-connection of the polymer composite with another composite to create multilayer polyphase material were developed. Radiation stability and gamma-shielding of the polymer composite were investigated.