

# НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КАК МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОТВЕРЖДЕННЫХ ФОРМ РАО

© 2020 г. Ю. А. Похитонов\*

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

\*e-mail: ypokh@khlopin.ru

Получена 22.01.2019, после доработки 15.04.2019, принята к публикации 21.04.2019

Проведены эксперименты по нанесению защитных покрытий на различные материалы. Полученные в работе образцы обладают высокой устойчивостью [скорость выщелачивания  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)] и могут быть использованы для долговременного хранения и/или захоронения радиоактивных отходов.

**Ключевые слова:** отвержденные радиоактивные отходы, химическая устойчивость, защитные покрытия

**DOI:** 10.31857/S0033831120020124

## ВВЕДЕНИЕ

Главным направлением повышения безопасности при обращении с радиоактивными отходами является создание эффективных и малозатратных технологий, позволяющих перерабатывать весь объём РАО и получать твёрдые продукты с высокой химической устойчивостью, которые будут пригодны для длительного хранения и (или) захоронения. В основе концепции обращения с наиболее опасными высокоактивными отходами лежит принцип мультибарьерной изоляции радионуклидов от окружающей среды с помощью системы инженерных и естественных (природных) барьеров.

В число таких барьеров входят физико-химическая форма отходов, контейнер, наполнитель и геологическая формация. Одним из направлений повышения безопасности хранения отвержденных отходов является нанесение специальных покрытий на гранулированные или пористые материалы, выполняющие роль дополнительного барьера при изоляции РАО. Для получения высоких характеристик по прочности поверхностных слоев применяют различные методы, позволяющие защитить материал от внешних воздействий и повысить срок их службы. К сожалению, развитию данного направления уделяется недостаточно внимания по сравнению с другими методами изоляции РАО.

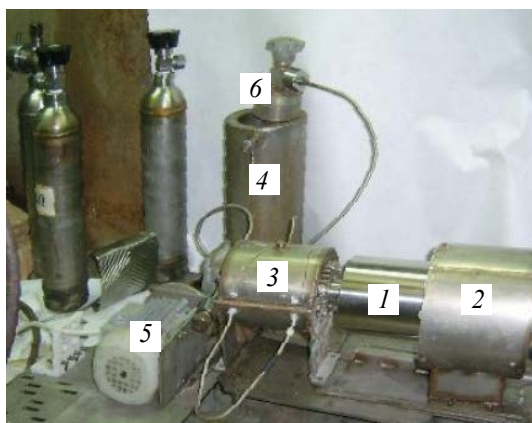
Одним из методов нанесения защитных покрытий является технология, основанная на разложении

паров летучих соединений металлов в вакууме с их последующим осаждением на поверхности (chemical vapor deposition, CVD) [1]. Исходное вещество переводится в парообразное состояние и доставляется к подложке, нагретой до температуры, при которой происходит разложение паров с образованием слоя металла (или его нелетучего соединения).

Преимуществом такой технологии является возможность нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации, на порошки и гранулы любых материалов, выдерживающих температурный режим, а также отсутствие отходов в рабочем цикле, так как непрореагировавшее вещество улавливается и может быть использовано повторно.

Следует также отметить, что, изменяя параметры процесса (температуру, скорость подачи вещества и состав), можно варьировать свойства покрытий, добиваться необходимого уровня герметизации поверхности образцов и получать необходимые параметры герметизирующего слоя.

Примером эффективного использования технологии нанесения покрытий является опыт получения топлива высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР). Микротвэлы с покрытиями из пироуглерода и карбида кремния успешно выдержали реакторные испытания и показали очень высокую эффективность подобных барьеров. Покрытия из этих материалов характеризуются



**Рис. 1.** Общий вид установки для проведения экспериментов по нанесению металлических защитных покрытий. 1 – реактор, 2 – термостат I, 3 – термостат II, 4 – термостат III, 5 – электропривод, 6 – приёмный контейнер.

структурой с низкой пористостью ( $\approx 0.5\%$ ), низким коэффициентом диффузии радионуклидов и достаточно высокой радиационной устойчивостью [2]. Первые публикации на указанную тему появились более 40 лет назад, но до настоящего времени эти достижения так и не были востребованы для переработки радиоактивных отходов.

Целью представленной работы явилось проведение экспериментальных исследований по нанесению защитных металлических покрытий на керамические материалы. Представлены физико-химические характеристики полученных образцов.

Дальнейшее развитие исследований в указанном направлении позволит разработать методы надежной иммобилизации самых разнообразных отходов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В Радиевом институте первый опыт использования защитных покрытий был получен в ходе проведения работ по получению источников на основе  $^{137}\text{Cs}$ .

Следующим этапом исследований были эксперименты по нанесению покрытий на пористые керамические материалы. Идея заключалась в предварительной иммобилизации ЖРО в пористые материалы путем пропитки, и для придания химической устойчивости внешнюю поверхность образца герметизировали путем нанесения металлических покрытий никеля или хрома.



**Рис. 2.** Внешний вид образцов после нанесения покрытия металлического никеля на пенокорунд.

В качестве исходных образцов использовали шамот (плотность  $0.45 \text{ г/см}^3$ , пористость  $80\%$ ) и пенокорунд (плотность  $1.07 \text{ г/см}^3$ , пористость  $73.3\%$ ). Перед началом обработки все образцы насыщали раствором цезия.

Защитный слой получали путем разложения паров летучих соединений металлов в вакууме с последующим осаждением на поверхности (метод CVD). Метод позволяет наносить покрытия на изделия или гранулы, являющиеся твердыми отходами и нуждающиеся в дополнительной изоляции. Исходное вещество переводится в парообразное состояние и доставляется к нагретой подложке. При этом происходит разложение паров с образованием на подложке слоя металла (хрома или никеля).

Перед началом экспериментов все образцы прогревали в вакууме при рабочей температуре и взвешивали. В качестве летучих соединений использовали бис-этилбензолхром  $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{10})_2$  и комплексы тетраакис(трифторфосфин)никель  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ . Схема установки для нанесения защитных покрытий представлена на рис. 1.

Образцы корунда и шамота помещали в реактор, реактор откачивали до давления не выше  $1 \text{ Па}$ , образцы нагревали до  $400^\circ\text{C}$ . Осаждение покрытия из металлического хрома проводили при температуре  $420^\circ\text{C}$ , давлении  $5 \text{ Па}$  и скорости подачи реагента  $1 \text{ г/мин}$ . Нанесение покрытий никеля на образцы проводили на той же установке при температуре  $400^\circ\text{C}$ , скорости подачи реагента  $0.5 \text{ г/мин}$  в течение  $30 \text{ мин}$  (толщину покрытий на полученных образцах не определяли).

**Таблица 1.** Скорость выщелачивания цезия из образцов после нанесения на поверхность металлических покрытий

Исходный материал и покрытие	Время выдержки, сут	Скорость выщелачивания $R$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)
Пеношамот, Сг	1	$8.1 \times 10^{-4}$
	4	$2.3 \times 10^{-4}$
	14	$6.1 \times 10^{-5}$
	60	$1.6 \times 10^{-5}$
Пеношамот, Ni	1	$2.2 \times 10^{-4}$
	4	$7.4 \times 10^{-5}$
	14	$1.8 \times 10^{-5}$
	60	$4.3 \times 10^{-6}$
Пенокорунд, Сг	1	$2.1 \times 10^{-3}$
	4	$5.2 \times 10^{-4}$
	14	$1.5 \times 10^{-4}$
	60	$3.6 \times 10^{-5}$
Пенокорунд, Ni	1	$2.1 \times 10^{-3}$
	4	$4.3 \times 10^{-4}$
	14	$1.2 \times 10^{-4}$
	60	$3.2 \times 10^{-5}$

Для определения химической устойчивости полученных образцов был выбран статический метод определения скорости выщелачивания в дистиллированной воде, как наиболее простой по аппаратурному оформлению.

Исследуемые образцы помещали в тефлоновые емкости с герметичной крышкой и заливали дистиллированной водой ( $V = 50$  мл). В растворе определяли содержание цезия. Для анализа использовали эмиссионный спектральный метод анализа. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Внешний вид образцов после нанесения покрытия на пенокорунд представлен на рис. 2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами данные показывают, что химическая устойчивость образцов с нанесенными покрытиями достаточно высока и полученные материалы могут быть использованы для долговременного хранения радиоактивных отходов.

В заключении остановимся на результатах работ, в которых для изоляции радионуклидов было предложено использовать достаточно экзотичный материал – «реакторный палладий». В подготовленном ранее обзоре [3] нами была высказана идея об использовании одного из платиноидов, содер-

**Таблица 2.** Скорость выщелачивания европия из капсулированных композиций

Состав таблетки	Время выдержки, сут	Скорость выщелачивания $R$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)
50% Pd + 50% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	$1.4 \times 10^{-5}$
(50% Pd + 50% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )Pd	200	$5.1 \times 10^{-6}$
30% Pd + 70% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	$2.3 \times 10^{-6}$
(30% Pd + 70% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )Pd	110	$4.6 \times 10^{-7}$

жащегося в отработанном топливе, а именно, палладия для нужд радиохимии.<sup>1</sup>

Для повышения химической устойчивости матричной композиции Pd–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd–PdI<sub>2</sub> прессованные таблетки подвергали химическому палладированию.<sup>2</sup>

Для нанесения палладиевого покрытия применяли обычный состав, используемый для палладирования. Осаждение проводили в режиме длительной (2 ч) обработки при 50°C с таким расчетом, чтобы толщина слоя палладия (рассчитанная на геометрическую поверхность таблеток) составила приблизительно 10 мкм.

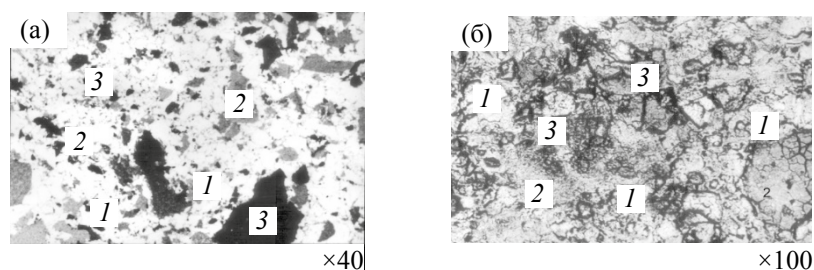
Результаты анализа капсулированных образцов указывают на то, что Pd покрытие имеет блочную ( $D_{\text{бл}} \sim 200$  мкм) пористую структуру ( $D_{\text{п}} \sim 3$  мкм, степень пористости  $P = S/S_0 \sim 0.20$ ) и неоднородно по составу вследствие локальной разницы толщины покрытия. Скорее всего, покрытие из металлического палладия не имеет сквозных трещин, но толщина этого покрытия варьируется в широких пределах, от 0.1 до 1.5 мкм.

Капсулированные таблетки были подвергнуты выщелачиванию (табл. 2).

Наличие покрытия приводит к снижению скорости выщелачивания европия, и достигаются значения на уровне  $\sim 5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>·сут).

<sup>1</sup> Присутствие в «реакторном» палладии нуклида <sup>107</sup>Pd с периодом полураспада  $6.5 \times 10^5$  лет ограничивает его использование в традиционных областях, но не мешает его применению в технологии переработки радиоактивных отходов (изготовление контейнеров, улавливание водорода (третия) на АЭС, иммобилизация иода-129, ТПЭ и т.д.).

<sup>2</sup> Отличительной чертой палладия является его способность растворяться в азотной кислоте. Поэтому, если использовать материалы на основе палладия для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, америций, кюрий) [4].



**Рис. 3.** Результаты электронной микроскопии для капсулированного и некапсулированных образцов таблеток, содержащих 50 мас% Pd + 50 мас% PdI<sub>2</sub>. Толщина покрытия 0.3–0.4 мкм. (а) – фазовая структура образца № 1 в ОЭ. 1 – PdI<sub>2</sub>, 2 – Pd, 3 – смесь PdO, PdO·H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. S/S<sub>0</sub>, %: 1 – 62, 2 – 23, 3 – 15%. Фаза 1 состоит из зерен ~40мкм, границы которых относятся к фазе 2. (б) – композиционная структура образца № 2 в ОЭ. 1–3 – области различного состава, как и в образце № 1. Pd покрытие сглаживает контраст изображения по сравнению с образцом № 1.

Аналогичные результаты были получены при нанесении покрытия палладия на образцы с иодидом палладия.<sup>3</sup>

Наличие поверхностного защитного слоя палладия приводит к существенному увеличению химической стойкости композиций.

Был проведен анализ морфологического и фазового состояния, полученного образца (рис. 3). Для сравнения приведены данные для композиции без палладиевого покрытия (50% + 50% Pd).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выборе материалов, пригодных для безопасного удаления ВАО из биосферы, основное внимание уделяется их химической устойчивости. В документах МАГАТЭ [5] сформулированы основные критерии и требования к окончательной форме отходов, подлежащих захоронению: для ограничения скорости выщелачивания радионуклидов она должна обладать достаточной химической и физической стабильностью, хорошей теплопроводностью и радиационной устойчивостью.

Полученные в работе образцы с нанесенными покрытиями никеля или хрома обладают достаточно высокой устойчивостью [скорость выщелачивания 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут)], и подобные материалы могут быть использованы для целей долговременного хранения радиоактивных отходов.

<sup>3</sup> Иодид палладия вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения радионуклидов иода <sup>129</sup>I. Использование «реакторного» палладия для синтеза подобных продуктов данным случае представляется вполне оправданным [5].

При нанесении дополнительного покрытия палладия на образцы таблеток, содержащих оксид европия или иодид палладия, также удается существенно снизить скорость выщелачивания. При наличии покрытия скорости выщелачивания снижаются до ~1×10<sup>-6</sup>–5×10<sup>-7</sup> г/(м<sup>2</sup>·сут).

Для синтеза покрытий с оптимальными функциональными характеристиками необходимо знать природу происходящих структурно-фазовых превращений и структуру наносимых слоев, что в конечном итоге и определяют химическую устойчивость композиции.

Перспективным направлением дальнейших исследований может быть использование многослойных покрытий: диффузия радионуклидов через границу раздела (между отдельными слоями) должна быть гораздо меньше по сравнению с диффузией в одном и том же слое с большой толщиной. В состав многослойного покрытия можно включить слой, в котором отдельные нуклиды будут способны образовать специфические трудно-

**Таблица 3.** Результаты опыта по определению скорости выщелачивания иода из некапсулированных и капсулированных образцов (таблеток)

Состав таблетки	Время выдержки, сут	Скорость выщелачивания R, г/(см <sup>2</sup> ·сут)
50% Pd + 50% PdI <sub>2</sub>	26	9.0×10 <sup>-5</sup>
	78	1.7×10 <sup>-5</sup>
	210	4.2×10 <sup>-6</sup>
(50% Pd + 50% PdI <sub>2</sub> )Pd	26	2.9×10 <sup>-5</sup>
	78	1.2×10 <sup>-5</sup>
	210	9.0×10 <sup>-7</sup>

растворимые соединения, и как следствие, приводить к сильному подавлению всего диффузионного процесса.

Предлагаемые методы изоляции могут оказаться менее затратными по сравнению с синтезом минералоподобных матриц (путем горячего изостатического прессования), требующим использование сложного оборудования и высоких температур.

В будущих работах следует уделить внимание и другим материалам для нанесения защитных покрытий. Вполне вероятно, что технеций может оказаться перспективным элементом с точки зрения его возможного использования для получения защитных покрытий отвержденных форм ВАО.

По мнению авторов, дальнейшее развитие исследований в указанном направлении позволит

разработать достаточно простые и малозатратные методы надежной иммобилизации самых разнообразных радиоактивных отходов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение // М.: Наука, 2000. 496 с.
2. Verfondern K., Nabielek H., Kendall J.M. // Nucl. Eng. Technol. 2007. Vol. 39, N 5. P. 603.
3. Похитонов Ю.А., Романовский В.Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 3.
4. Pokhitonov Yu., Strelkov S. // Int. Conf. «Waste Management-2006». Tucson (USA), February 2006.
5. Похитонов Ю.А. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 21.
6. Underground Disposal of Radioactive Waste: Basic Guidance. IAEA Safety Ser. N 54. 1981.