

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ МАТЕРИАЛА-ФИКСАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ

В.Я. Сухоносков*, В.А. Чернов*, Н.Ю. Богданов**

** ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского, г. Обнинск*

*** Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, г. Обнинск*

Р

Проведены экспериментальные исследования процессов кристаллизации при отверждении материала-фиксатора, получаемого путем смешивания жидкого алюмофосфатного связующего с порошком оксида магния. Показано, что первичной стадией структурообразования материала-фиксатора является коагуляционная структура аморфных частиц гидроокиси магния. Кристаллическая структура отвержденного материала формируется внутри аморфной фазы. Представлена кинетика накопления кристаллических фаз.

Исследуемый материал-фиксатор является пористым материалом. Аморфная пористая структура пронизана кристаллической структурой, включающей в себя как отдельные кристаллы, так и скопления пространственных кристаллических структур.

Ключевые слова: кристаллизация, материал-фиксатор, оксид магния, иммобилизация радиоактивных отходов, алюмофосфатные связующие, облученное ядерное топливо.

Key words: crystallization, clamp material, magnesium oxide, an immobilization of a radioactive wastes, alumophosphate binding, irradiated nuclear fuel.

ВВЕДЕНИЕ

Материал-фиксатор на основе оксида магния используется для иммобилизации радиоактивных отходов [1]. В настоящее время подобный материал-фиксатор рассматривается для заливки межтрубного пространства облученных тепловыделяющих сборок. При длительном хранении ядерного топлива (в течение 50-ти лет) оболочки тепловыделяющих сборок и твэлов будут деградировать и разрушаться. В результате этого будут иметь место просыпи ядерного топлива в чехловых трубах, что не позволит обеспечить ядерную безопасность длительного хранения топлива.

Заливка межтрубного пространства тепловыделяющих сборок материалом-фиксатором, который способен к самоотверждению при комнатной температуре с образованием твердого механически прочного компаунда, позволит избежать

компактирования топлива при разрушении стальных оболочек. Материал-фиксатор должен обладать высокой текучестью в течение не менее часа, чтобы обеспечить заливку межтрубных зазоров с размерами до 5 мм без образования пустот. Кроме того, при самоотверждении материал-фиксатор должен образовывать достаточно прочный твердый материал с механической прочностью на сжатие, равной 10–40 МПа. Требования высокой текучести исходного материала и высокой механической прочности после отверждения являются противоречивыми.

Подробная рецептура и способ приготовления материала-фиксатора приведены в [2, 3]. Исходный материал-фиксатор получали путем смешивания жидкого алюмофосфатного связующего с порошком оксида магния. Как хорошо известно, при гидратации оксида магния в кислом водном растворе образуется пересыщенный раствор гидроксида магния. Релаксация термодинамически неравновесного состояния протекает за счет кристаллизации гидроксида магния.

Компромиссное решение поставленной задачи возможно путем замедления процессов кристаллизации на начальной стадии отверждения исходного материала за счет подбора рецептуры материала-фиксатора и соотношения оксида магния и жидкой компоненты в виде связующего.

Цель работы – исследование кристаллизации материала-фиксатора при его отверждении с учетом кинетики кристаллизации и образования пространственных кристаллических структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкое алюмофосфатное связующее (Ж) и исходный порошок оксида магния (Т) брали в соотношениях Ж/Т= 0,6 и Ж/Т=0,8 и размешивали до получения однородной массы, которая является исходным материалом – фиксатором. Начальная температура исходных растворов была равна 17°C. Полученный раствор с Ж/Т= 0,6 является пластичным, но не обладает свойством текучести. Исходный раствор с Ж/Т= 0,8 обладает текучестью (жизнеспособностью) в течение одного-двух часов и вязкостью, равной 150–200 сСт [1]. В результате растворения оксида магния и его гидратации происходит разогрев раствора. Температура разогрева определялась с помощью термопары.

Степень гидратации отвержденных образцов определяли весовым методом. В форму в виде цилиндра заливали исходный раствор. Отверждение раствора проводили в течение суток, затем образец изымали и высушивали в термостате в течение одного часа при температуре 120°C. Затем образец охлаждали в эксикаторе в течение 20 мин и взвешивали. Для проверки полноты высушивания дополнительно сушили образец в течение 30 мин. После получения постоянной массы определяли степень гидратации образцов по формуле

$$\beta = (m_b - \Delta m) \cdot 100\% / m_{в}, \quad (1)$$

где m_b – исходная масса воды в образце; Δm – потери воды при высушивании образца.

Для исследования кристаллической структуры образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН с фокусировкой по Брэггу-Брентано, образцы облучались характеристическим рентгеновским излучением CrK. Определение фазы производилось по угловой координате рентгеновских пиков с использованием формулы Вульфа-Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin\Theta, \quad (2)$$

где n – порядок дифракции; λ – длина волны рентгеновского излучения; d – межплоскостное расстояние; Θ – угол дифракции.

По межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке определяли тип фазы. Количество фазы пропорционально интенсивности рентгеновского пика. Минимальное количество фазы, а также погрешность ее определения составляет 5%.

Исследование микроструктуры образцов проводили на цифровом сканирующем электронном микроскопе EVO 40 XVP с энергодисперсионным спектрометром фирмы Carl Zeiss (Германия). В силу того, что образцы не являются электропроводящими материалами, проводилась их подготовка для исследований. На поверхность скола образца напылялось покрытие из золота с помощью ионного напылителя SC7620 Mini фирмы Quorum Technologies (Англия). Дополнительно на боковую поверхность образца наносился углеродный или серебряный слой для стекания электронов. Конфигурация кристаллов отображалась на микрофотографиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

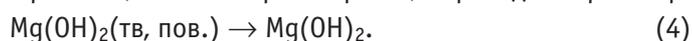
Экспериментальные термокинетические кривые представлены на рис. 1. Для раствора с $Ж/Т=0,6$ максимальная температура разогрева, равная 23°C , достигалась в момент смешивания порошка MgO и водного раствора, а затем температура раствора практически линейно падала со временем отверждения раствора. Через 50 минут температура образца стала равной температуре окружающей среды. Разогрев раствора был равен 6°C .

Разогрев раствора с $Ж/Т = 0,8$ носит качественно иной характер по сравнению с раствором с $Ж/Т = 0,6$ – раствор разогревается постепенно, и максимальная температура, равная 22°C , достигается через 110 минут, а затем происходит остывание. В соответствии с общепринятой теорией гидратации цементных составов [4] данную зависимость можно интерпретировать в виде нескольких стадий гидратации.

Первая стадия – преиндукционная. Специфика растворения и гидратации окисла магния $\text{MgO}_{\text{ТВ}}$ в кислых водных растворах состоит в том, что растворение протекает по топохимической реакции, т.е. гидроокись магния образуется на поверхности в виде отдельных очагов, которые со временем образуют сплошную пленку:



Гидроокись магния с поверхности, частично растворяясь, переходит в раствор:



Кроме реакции (1) протекает реакция переноса протона из раствора на поверхность окисла магния с образованием иона $\text{Mg}^{2+}(\text{пов.})$:



Поверхностный ион $\text{Mg}^{2+}(\text{пов.})$ переходит в раствор в гидратированном виде $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$:



На первой стадии гидратации исходный раствор разогревается от 17 до 20°C .

Вторая стадия гидратации – индукционная. В результате реакции (3) поверхность окисла магния покрывается пленкой гидроокиси магния, и процессы растворения и гидратации замедляются. Это соответствует времени 10 мин после затворения порошка водным раствором (рис. 1). В конце этой стадии, соответствующей времени 75 мин, при растворении с поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{ТВ.})$ образуются в растворе зародыши кристаллизации. Реакция растворения MgO , таким образом, сводится к образованию гидратов на поверхности окисла и частичному переносу их в раствор.

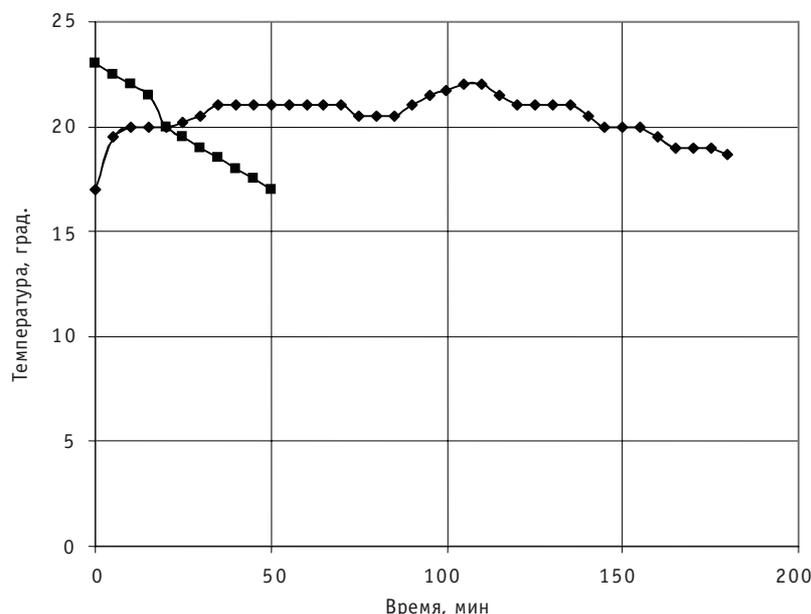


Рис. 1. Термокинетические кривые разогрева исходных растворов с Ж/Т = 0,6 (■) и Ж/Т = 0,8 (◆)

Третья стадия гидратации характеризуется ростом скорости реакций гидратации и повышением температуры до 22°C через 105 мин после затворения порошка. На этой стадии достигается пересыщение раствора гидроокисью магния, кристаллизация и отверждение исходного раствора.

В ходе этих экспериментов были определены временные интервалы стадий гидратации и степень разогрева исходного раствора.

Экспериментальные данные по определению степени гидратации образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Степень гидратации отверждаемых образцов β в зависимости от соотношения Ж/Т и времени отверждения

Время отверждения, сут	1	3	5	7	28
β_1 (Ж/Т = 0,6)	13	58	65	66	73
β_2 (Ж/Т = 0,8)	22	69	75	76	81

Как видно из таблицы, степень гидратации образцов β приблизительно равна 80%, т.е. при приготовлении образцов 80% воды является химически связанной, а 20% соответствует капиллярной воде, которая при нагревании испаряется с образованием пор.

Капиллярные поры играют важную роль в структуре отвержденного материала.

Количество воды W , приходящейся на 1 г MgO , равно 0,26 и 0,38 г соответственно для образцов с Ж/Т = 0,6 и 0,8. Эти значения близки для портландцемента, для гидратации одной весовой части которого требуется 0,3 части химически связанной воды [5]. При приготовлении образцов нельзя использовать соотношение Ж/Т = 0,3 в силу того, что исходный состав не обладает не только текучестью, но и пластичностью, и требуется воды затворения значительно больше. Поэтому при

отверждении образцов образуется материал, имеющий пористую структуру. При увеличении степени гидратации исходного раствора в процессе отверждения уменьшается пористость материала и повышается его механическая прочность.

Механическая прочность на сжатие у отвержденного образца обратно пропорциональна Ж/Т [4], и может быть определена из эмпирической формулы

$$\sigma = k\beta/(\text{Ж/Т}), \quad (7)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Эта формула устанавливает связь между процессами гидратации и структурообразованием. Ключевая роль в структурообразовании принадлежит процессам кристаллизации.

Экспериментальные данные, полученные методом рентгеновской дифракции, приведены на рис. 2. Как видно из дебаеграммы отверждающегося материала (Ж/Т = 0,6), через 30 мин после образования исходного раствора кристаллическая структура не образуется. На этой стадии микрочастицы гидроокиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуются в соответствии с реакциями (1)–(4) в аморфном виде и самопроизвольно коагулируют с образованием частиц (зародышей) шарообразной формы. Чем выше степень пересыщения исходного раствора, тем больше вероятность образования этих частиц. Таким образом, первичной стадией структурообразования является формирование коагуляционной структуры из продуктов гидратации.

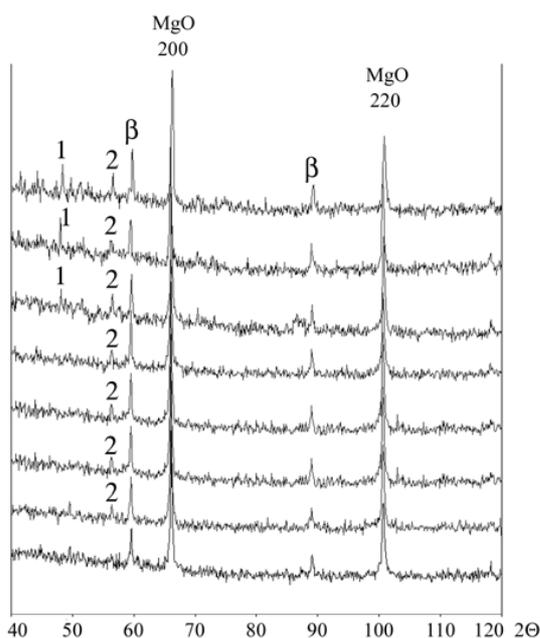


Рис. 2. Дебаеграммы материала (Ж/Т = 0,6) в зависимости от времени после затворения твердой фазы в жидкости (снизу вверх: 30, 60, 120, 180, 240 мин, 1 сут, 2 сут, 7 сут)

После 60 минут отверждения наблюдается пик образования кристаллической фазы гидроокиси магния, интенсивность которого со временем нарастает. Ранее нами было установлено [1], что через 60 мин вязкость исходного раствора материала-фиксатора существенно увеличивается. Эксперименты показывают, что рост вязкости раствора связан с началом кристаллизации аморфной фазы гидроокиси магния. Как видно из рис.2, через сутки наблюдается вторая кристаллическая фаза. По-видимому, она связана с процессами гидратации гидроокиси магния с образованием кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n – константа. Образование второй

кристаллической фазы резко увеличивает степень кристалличности отверждаемых образцов и сопровождается ростом их механической прочности на сжатие, которая достигает 2–4 МПа. Кинетика образования кристаллических фаз в исследованных образцах приведена в табл. 2. Погрешность значений составляет ± 0.05 . Как видно из таблицы, процессы кристаллизации практически не зависят от соотношения жидкой и твердой компонент исходного раствора.

Таблица 2

Относительные интенсивности кристаллических фаз в материале (нормированы на интенсивность линии MgO 200)

Кристаллические фазы	Материал с соотношением Ж/Т = 0.6									Материал с соотношением Ж/Т = 0.8	
	30 мин	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	1 сут	2 сут	7 сут	15 сут	1 сут	15 сут
Фаза 1	0	0,08	0,11	0,1	0,11	0,15	0,12	0,17	0,15	0,14	0,09
Фаза 2	0	0	0	0	0	0,13	0,23	0,23	0,25	0,14	0,2

Детальная структура отвержденного материала-фиксатора была получена на микрофотографиях с использованием сканирующего электронного микроскопа. Макроструктура отвержденных образцов с Ж/Т = 0,6 и 0,8 представлена на рис. 3.

Коагуляционная структура в виде пространственной сетки аморфной фазы хорошо видна на микрофотографиях. Самые большие макропоры с размерами в несколько сотен микрон являются воздушными порами, образованными воздухом, который захватывался исходным жидким материалом-герметизатором в момент его приготовления и перемешивания. Как видно на рис. 3, таких пор достаточно много, и чтобы улучшить структуру отвержденного материала, необходимо предусмотреть технический способ для удаления воздуха на стадии приготовления исходного раствора.

В процессе гидратации оксида магния и дальнейшего отверждения материала химически несвязанная вода диффундирует через гидратные образования и создает капиллярные макропоры, которые составляют основную долю пор. Это поры с размерами 1–10 мкм хорошо видны на микрофотографиях. В силу того, что ис-

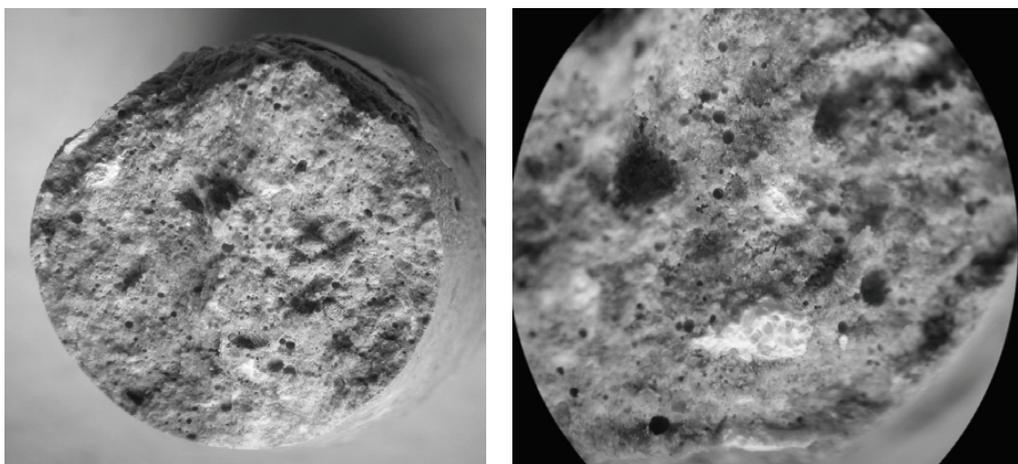


Рис. 3. Макроструктура отвержденных образцов с Ж/Т = 0,6 и Ж/Т = 0,8

ходный раствор всегда имеет химически несвязанную воду для обеспечения текучести, отвержденный материал-фиксатор является принципиально пористым материалом по способу его приготовления. Следует отметить, что на стадии формирования коагуляционной структуры при образовании высокодисперсных гидратных частиц между ними существуют не только макро-, но и микропоры с размерами 0,0015–0,03 мкм, которые относят к гелевым микропорам. Их наличие можно определить экспериментально по отгону адсорбционной воды из отвержденных образцов при температуре 400° и выше.

Таким образом, отвержденный материал-фиксатор имеет сложную коагуляционную структуру, пронизанную как микропорами (гелевые), так и макропорами (воздушные и капиллярные). Вторичная пространственная структура включает в себя кристаллические образования.

Кристаллическая структура образуется внутри коагуляционной структуры при дальнейшей релаксации термодинамически неравновесного состояния пересыщенного раствора в результате кристаллизации гидроокиси магния.

Из-за сильной неоднородности раствора на начальной стадии кристаллизации образуются очень мелкие кристаллы с сильно искаженной формой: иглы, усы и дендритные образования. На завершающей стадии кристаллизации образуются столь высокие концентрации кристаллов, что они начинают сростаться. Срастание отдельных кристаллов порождает термодинамически неравновесные кристаллические структуры, которые релаксируют и образуют протяженные кристаллы в виде пластин длиной до 10 мкм, иногда даже правильные прямоугольники. Кристаллическая структура отвержденного образца приведена на рис. 4. Образование кристаллов внутри коагуляционной структуры частично деформирует ее и придает ей механическое упрочнение. Материал при этом приобретает хрупкую прочность.

Увеличение числа кристаллов и возникновение контактов между ними порождают внутренние напряжения, которые в свою очередь вызывают образование микротрещин, что снижает механическую прочность материала. Как видно из рис. 4, толщина микротрещин равна от 0,5 до 2 мкм.

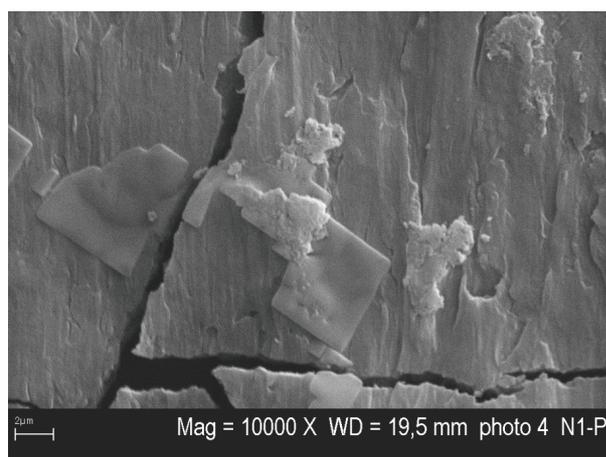
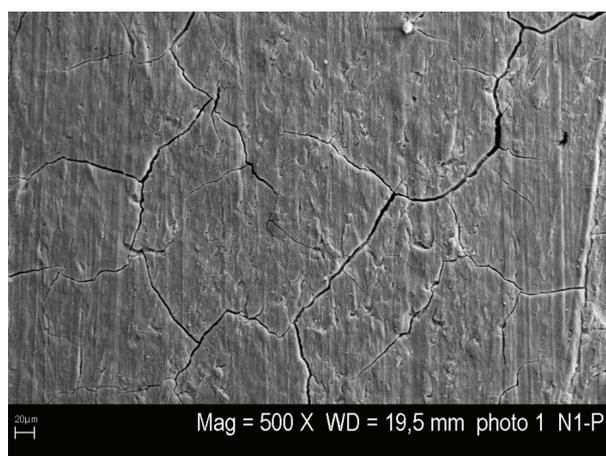


Рис. 4. Микроструктура поверхности образца с элементами кристаллизации, микротрещинами и пространственными агломератами

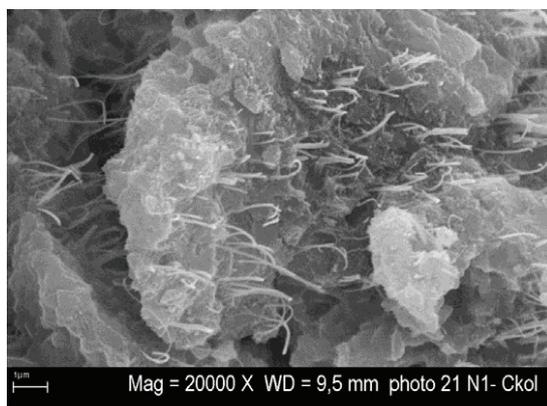


Рис. 5. Волокнистые образования, прорастающие из аморфной фазы

Матрица образца разбита микротрещинами на отдельные пространственные агрегаты, длина которых равна 200–300 мкм. Высокую прочность материала можно достичь при оптимальном соотношении коагуляционной структуры (аморфная часть) и кристаллизационной составляющей, причем аморфная часть структуры должна гасить внутренние напряжения кристаллогидратов.

Перекристаллизация первичной кристаллической структуры приводит к образованию вторичной кристаллической структуры в виде волокнистых кристаллов в направлении отвода тепла. На рисунке 5 представлены волокнистые образования, прорастающие из аморфной фазы. Такая структура образуется из кристаллов неправильной формы. При росте кристаллов их края скручиваются и формируются в виде трубок, отслаиваются от поверхности с образованием трубчатых кристаллов. Трубчатые кристаллы по мере роста образуют кристаллические волокна.

Кроме того, были обнаружены две пространственные кристаллические структуры еще более сложных форм. Первый тип кристаллической структуры приведен на рис. 6 и представляет собой сферическое скопление игольчатых кристаллов, имеющих диаметры от 10 до 40 мкм. Сферические скопления не перекрываются и образуют пространственные блоки. Вполне возможно, что сферические скопления являются образованиями групп кристаллов в капиллярных порах и поэтому имеют сферическую форму, повторяются по матрице материала и не пересекаются.

Второй тип кристаллической структуры представляет собой блоки волокнистых кристаллов (рис. 7).

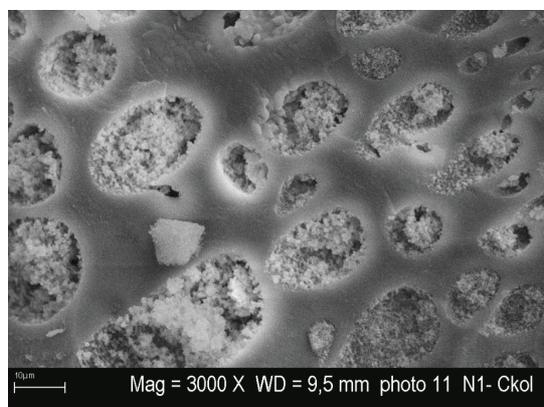


Рис. 6. Кристаллическая структура первого типа со сферическими скоплениями кристаллов

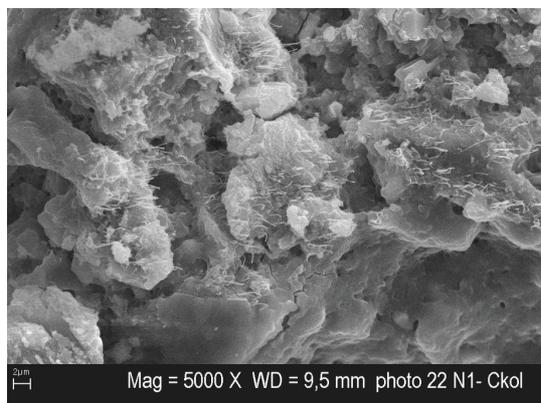


Рис. 7. Кристаллическая структура второго типа с блоками волокнистых кристаллов

Таким образом, структура отвержденного материала-фиксатора состоит из коагуляционной структуры аморфной фазы со сложной системой пор, включающей в себя как кристаллическую структуру отдельных кристаллов, так и скопления пространственных кристаллических структур. При этом вся матрица материала разбита микротрещинами на отдельные пространственные агломераты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований определена степень гидратации образцов, равная 80%, и показано, что 0,3 г химически связанной воды приходится на 1 г активного вещества MgO. Установлено, что первичной стадией структурообразования является коагуляционная структура, образованная в результате коагуляции аморфных частиц гидроокиси магния.

Кристаллическая структура формируется внутри коагуляционной через 60 минут отверждения материала. В начальный период кристаллизации образуются две кристаллические фазы в виде кристаллов $Mg(OH)_2$ и их кристаллогидратов $Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$. Представлена кинетика накопления кристаллической фазы.

Показано, что исследуемый материал-герметизатор является пористым материалом со сложной системой макро- и микропор. Аморфная пористая структура пронизана кристаллической структурой, включающей в себя как отдельные кристаллы, так и скопления пространственных кристаллических структур.

Литература

1. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Имобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. – Т. LIV. – С.81-88.
2. Сухонос В.Я., Николаев А.Н., Николаев С.А., Сомов И.Е., Суховерхова О.В., Чернов В.А. Кондиционирование негерметичного отработавшего ядерного топлива с помощью магнийфосфатного компаунда // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2010. – №3. – С.3-8.
3. Сухонос В.Я., Николаев А.Н., Николаев С.А., Сомов И.Е., Суховерхова О.В., Чернов В.А. Магний-фосфатные фиксаторы для отработавшего ядерного топлива // РХЖ. – 2010. – Т. LIV. – №3. – С.89-93.
4. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1974. – 157 с.
5. Аршинов И.А., Васильев Г.А., Егоров Ю.А. Серпентинит в защите ядерных реакторов. – М.: Атомиздат, 1972. – 238 с.

Поступила в редакцию 04.07.2012

УДК 621.039.534

Effect of Pre-Treatment on the Oxidation Rate Steel in the Lead-Bismuth Coolant \P.N. Martynov, K.D. Ivanov, O.V. Lavrova, S.-A.S. Niasov, V.M. Shelemetev, V.V. Ulyanov, R.P. Sadovnichy, A.S. Fomin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 8 pages, 6 illustrations. – References, 82 titles.

Comparative tests on the oxidation of the samples austenitic stainless steel (18% Cr and 8% Ni) as received and after mechanical polishing in gases (technical argon and water vapor) and the coolant Pb-Bi. By conducting metallophysical studies have shown that mechanical polishing significantly reduces the rate of oxidation of the sample surface. This effect is particularly noticeable in the oxidation of steel in heavy coolant.

УДК 621.039.53

Chemical Synthesis of Neutron-Detecting Ultrathin Optical Materials \V.V. Sakharov, P.B. Baskov, I.V. Mosyagina, N.N. Frolov, I.I. Kurbatkin, T.I. Muravyeva, E.V. Torskaya, O.V. Ivkina, M.A. Sharipova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 13 pages, 2 tables, 9 illustrations. – References, 7 titles.

The results of problem-oriented research on innovative low-temperature chemical thermodecompositional surface modification technology for new radiation photonics materials (radiation fluorescent nanolayer oxide coatings) development are shown. Basic nanoscale multicomponent oxide coatings structural types are determined and carefully studied using an atomic force microscope. The formation of globular structures in the two-layer coating with copper oxide surface layer is revealed. The main principles of oxide coatings structure formation are given. The ability of chemical-structural modification technology for modified objects surface micro and nano-relief smoothening is found. The elastic moduli of nanoscale oxide coatings are obtained using the two-layer body model.

УДК 621.039.7

Researches of Crystallization Processes under Hardening of Clamp Material Based on the Magnesium Oxide \V.J. Suhonosov, V.A. Chernov, N.J. Bogdanov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 9 pages, 2 tables, 7 illustrations. – References, 5 titles.

Experimental researches of crystallization processes under hardening of clamp material received by mixing liquid alumophosphate binding with magnesium oxide powder are conducted. It is shown that a primary stage of structurization of a clamp material is the structure of amorphous particles of magnesium hydroxide. The crystal structure of hard material is formed in an amorphous phase. The process of crystal phases accumulation is shown.

The investigated clamp materia is a porous material. The amorphous porous structure is penetrated by the crystal structure, including both separate crystals, and congestions of spatial crystal structures.

УДК 621.039.586

Radiation Accidents Analysis with the use of Anthropomorphic Voxel Phantom \D.N. Moiseenko, Yu.A. Kurachenko; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 10 pages, 9 tables, 3 illustrations. – References, 10 titles.

In the paper, the new approach using the anthropomorphic voxel phantom for dose reconstruction at radiation accidents is proposed. This approach permits to differentiate correctly the tissue or organ doses for victims of accidents, and allows not only specifying the epicrisis, but has also obvious prognostic value. As an example, three severe radiation accidents of the recent past are chosen. Calculated data for these accidents are, as a whole, in good agreement with these ones received by the world community. In cases of doses discrepancy with reference data, the possible reasons of divergences are offered.