

**Пеналы из карбида кремния
для изоляции высокоактивных отходов
(ВАО) и отработавшего ядерного топлива
(ОЯТ)
в геологических формациях**

Радионуклиды, определяющие активность и токсичность облученного топлива

Временной интервал, год (период полураспада)	Определяющие радионуклиды
до 100	^{55}Fe , ^{58}Co , ^{59}Ni , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{125}Sb , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{144}Ce , ^{147}Pm , $^{154,155}\text{Eu}$
100 - 1000	^{137}Cs , ^{90}Sr
1000 - 10000	^{151}Sm , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{60}Co , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{14}C , ^{59}Ni , ^{93}Zr , ^{94}Nb
$10^4 - 10^5$	^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{14}C , ^{59}Ni , ^{93}Zr , ^{94}Nb
$> 10^5$	^{129}I , ^{99}Tc , ^{239}Pu

Межкристаллитная коррозия (МКХ) аустенитных нержавеющей сталей

Сталь	Окислитель	Условия испытаний			Глубина коррозии, * мкм/год
		Т °С	Р, МПа	Продолжи-те льность	
1x18Н9	Дистиллированная вода, насыщенная O ₂	340	15	1100 час	80-160
1x18Н9	Дистиллированная вода с 1-2 мг/л O ₂	200	15	2000 час	40-50
1X18Н9Т	Чистый пар, деаэрированны	550	25	3000 час	350
1x18Н9Т	Дистиллированная вода + 43 мг/л Cl-+6 мг/л O ₂	350	20	2000 час	40-120
1x14Н3АГ9	Морская вода при переменном погружении			3-4 месяца	
1x14Н3АГ9 Д2	Морская вода при переменном погружении			3-4 месяца	

*** Пересчет в предположении среднего размера зерна = 10 мкм

Чигал В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей, м., Химия, стр,16,1969

Страна	Общая коррозия	Локальная коррозия	Коррозионное растрескивание под напряжением	Предсказанный срок службы
Швеция/Финляндия ^{1) ***}	0,05 мм за 10 ⁶ лет (реалистичн.) 4 мм за 10 ⁶ лет (консерватив.)	0,05 мм за 10 ⁶ лет (реалистичн.) 18 мм за 10 ⁶ лет (консервативн.)	-	> 10 ⁶ лет
Швеция/Финляндия ^{1) ***}	0,35 мм за 10 ⁶ лет	0,35 мм за 10 ⁶ лет (реалистичн.) 1,4 мм за 10 ⁶ лет (консервативно)	Максимальная возможная концентрация ниже порога для SCC	>10 ⁶ лет
Швеция/Финляндия ^{1) *}	0,33 мм за 10 ⁶ лет	0,33 мм за 10 ⁶ лет (реалистичн.) 1,3 мм за 10 ⁶ лет (консервативно)	SCC не происходит на основании порогового потенциала и концентраций SCC агента и потому, что ползучесть происходит быстрее, чем SCC	>10 ⁶ лет
Канада ²⁾	0,011 мм за 10 ⁶ лет	6 мм за 10 ⁶ лет	SCC не включается из-за ограниченного периода напряжений, отсутствия SCC агентов, общего недостатка оксиданта и защитного влияния Cl ⁻	>10 ⁶ лет
Япония	9-13 мм за 10 ³ лет в зависимости от конструкции хранилища	18-26 мм за 10 ³ лет на основании питтингового коэффициента 3,2 мм за 10 ³ лет на основании анализов экстремальных величин	Максимальная концентрация аммиака, нитрита и ацетата менее, чем пороговая концентрация	Не дано

Сравнение прогнозов поведения долговременной коррозии и срока службы контейнера

Источник: Технический отчет TR-01-23 Svensk Karnbranslehantering AB
F. King, L. Ahonen, C. Taxen, U. Vuorinen, L. Wehme
Коррозия меди в предполагаемых условиях в глубоком геологическом хранилище.

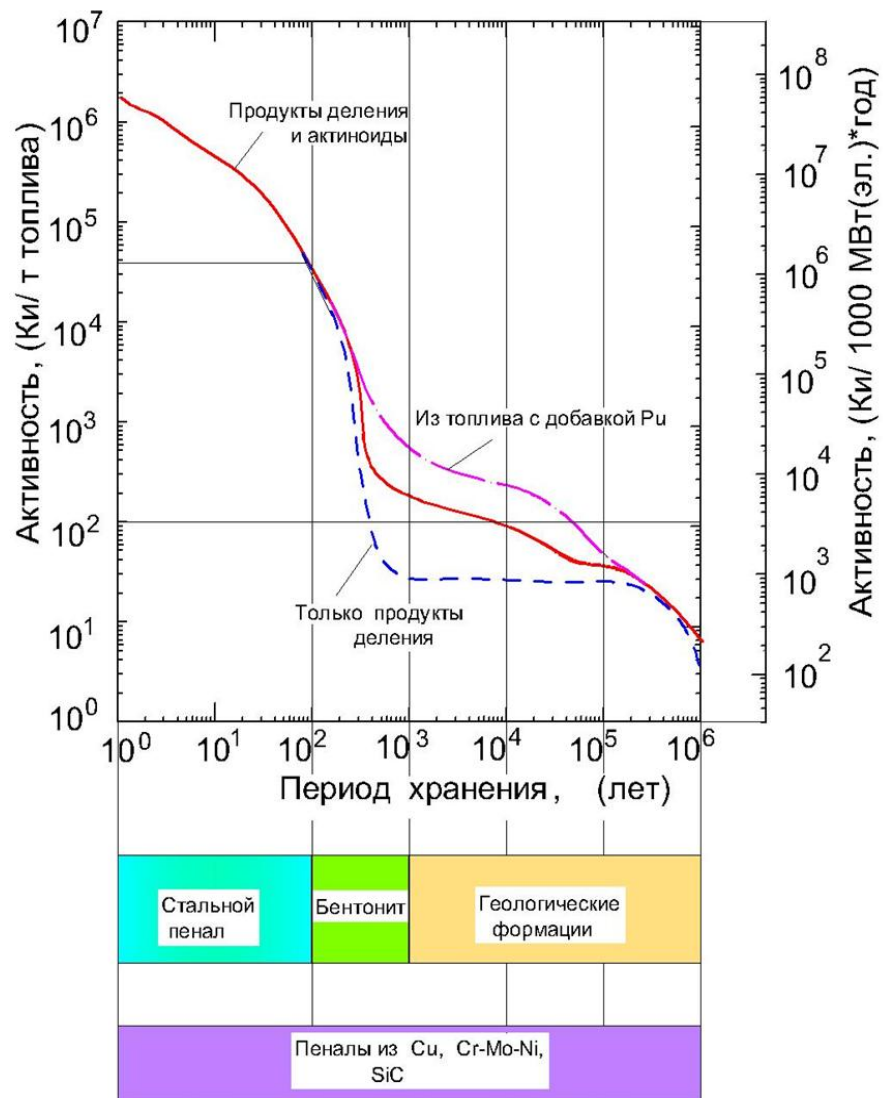
Испытание	Скорость коррозии	Ссылка
Весовые потери в УДИК	Среднее значение скорости коррозии, усредненное по времени 144 образцов за 2 года = 113 нм/год = 1,13 мм за 10000 лет	1*
	Максимальная скорость коррозии, усредненная по времени 144 образцов за 2 года = 113 нм/год = 1,13 мм за 10000 лет	1*
1* Общая и местная коррозия внешнего корпуса контейнера для ядерных отходов (янв. 2000)		

Измерения скорости коррозии Сплава 22

Источник:

Итоговый отчет экспертной комиссии по оценке эксплуатационных характеристик материалов контейнеров для ядерных отходов (США). Экспертная комиссия Министерства энергетики США (на правах рукописи).

Изменение активности продуктов деления
и актиноидов за время хранения
для отходов переработки топлива LWR



Источник: "Techniques for
Solidification of high-level
Wastes"
- Techn.Rep.Ser. No. 176
1977 p.3;7

- Позиция МАГАТЭ определяет направленность выбора материала и исследовательской программы на всестороннее изучение искусственно создаваемых защитных барьеров, прежде всего - природных материалов, таких как графит, или керамических материалов, представляющих собой синтетические аналоги природных материалов, которые несравнимо более устойчивы к разрушению грунтовыми водами в условиях радиационного облучения, чем металлы.
- Опираясь на эту логику, нами в качестве материала для пеналов для захоронения в геологических формациях ОЯТ и ВАО предложен ***карбид кремния***.

Свойства карбида кремния в сравнении со свойствами материалов, используемых для изготовления пеналов в настоящее время

Материал	Тепло-Проводность, Вт/м°С при 20°С	Плотность г/см ³	Скорость коррозии, мкм/год	Предел прочн. на изгиб, МПа	Изменение объема при облучении Флюенс 10^{21} н/см ² $+\Delta V/V_0$ %	Содержание в земле, %
Карбид кремния	160	3,2	0,6	300	0,2	Si=26,7 C=0,09
Медь	380	8,94	47	-	6	Cu=0,01
Титан	22,0	4,54	6	-	-	Ti=0,06
Нержавеющая сталь	16,0	7,85	18	-	7	Fe=6,0 Cr=0,03 Ni=0,02
Боросиликатное стекло	1,0	2,9		180	1	Si=26,7 O ₂ =46,1

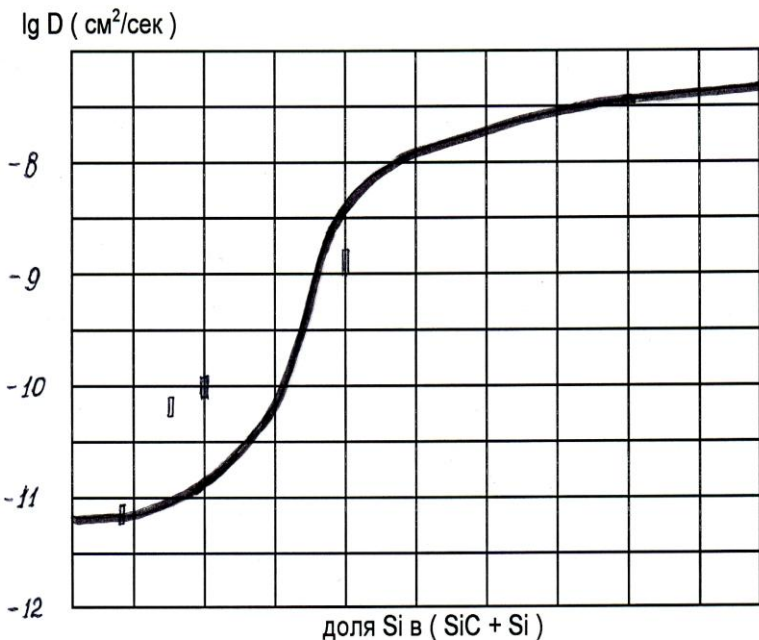
Физические свойства материалов на основе карбида кремния

Свойства	Сублимированный SiC	Реакционно-спеченный SiC (SiC + Si)	Реакционно-спеченный композит (SiC + Si + C)
Плотность, $\times 10^3$ кг/м ³	3,2 + 0,02	3,05 \pm 0,05	2,85 \pm 0,05
Пористость, %	0,1	1 - 2	1 - 2
Коэффициент теплового расширения(330К), $\times 10^6$ К ⁻¹	2,8	2,8	2,6
Теплопроводность (330 К), Вт/(м×К)	200 - 250	180 - 200	80 - 100
Модуль упругости, ГПа	480 - 500	359 - 400	200 - 240
Предел прочности при изгибе, МПа	260 - 300	220 - 270	120 - 140

Трещиностойкость и ударная вязкость

Трещиностойкость		Ударная вязкость	
МПа · м ^{1/2}		кДж/м ²	
K_{1C} = 4,1	β-SiC	a = 11 – 15	SiC
K_{1C} = 5,2	Al₂O₃	a = 7 – 10	Si₃N₄
K_{1C} = 7,5	Si₃N₄	a = 1,5	MgO
K_{1C} = 10,5	WC + 3%Co	a = 9,9	TiC

ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КАРБИДА КРЕМНИЯ



$$D_{\text{эфф}} = \frac{(3\varphi-1)D_1+2(1-\varphi)D_2}{4} + \sqrt{\frac{1}{16}((3\varphi-1)D_1+2(1-\varphi)D_2)^2 + \frac{1}{2}D_1D_2}$$

φ - доля Si в [SiC + Si]

D_1 - коэффициент диффузии в Si

D_2 - коэффициент диффузии в SiC

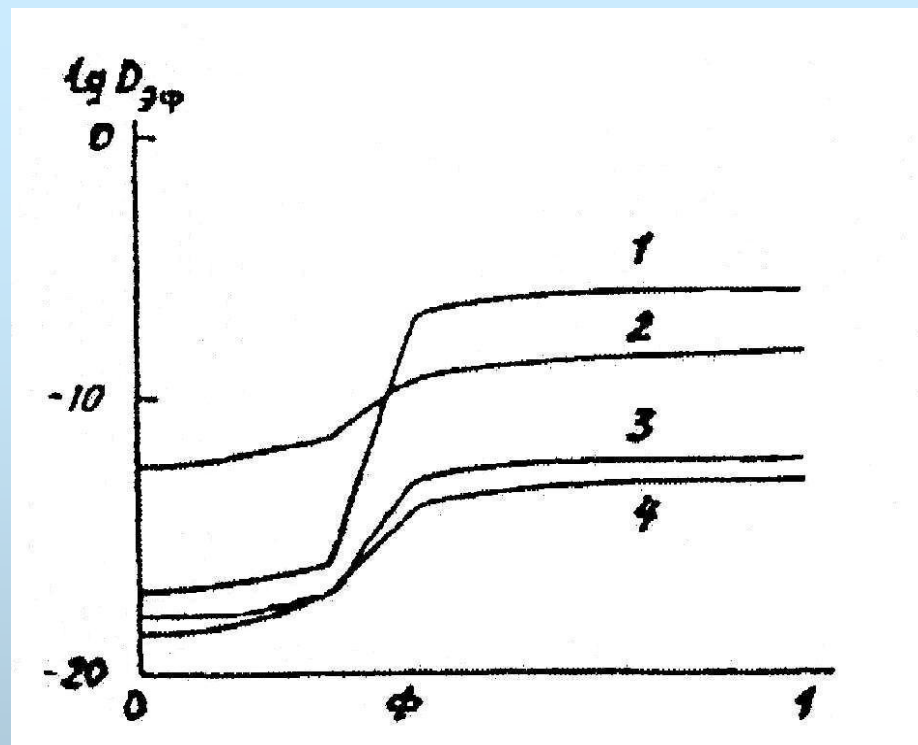
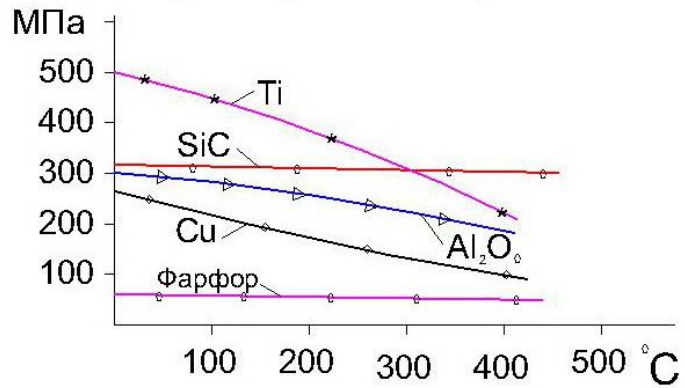


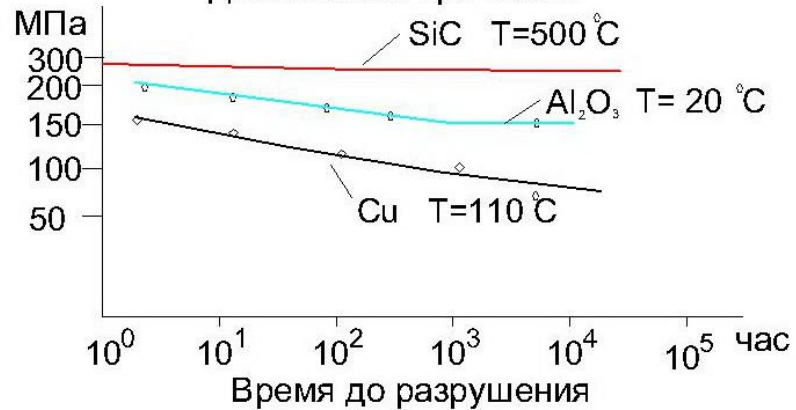
Рис. 8 Зависимость эффективного коэффициента диффузии от объемной доли кремния в SiC-Si при температуре
1 – хром; 2 – серебро; 3 – алюминий;

Свойства карбида кремния

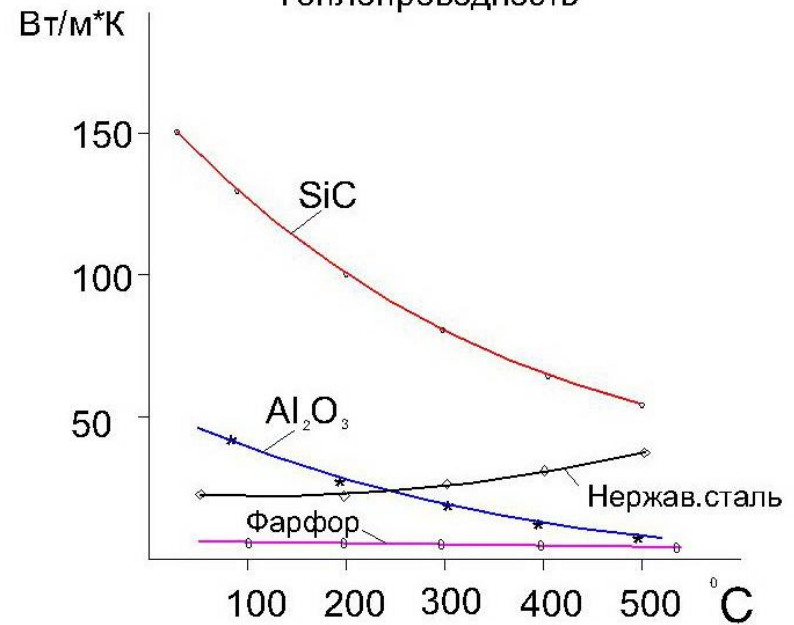
Кратковременная прочность



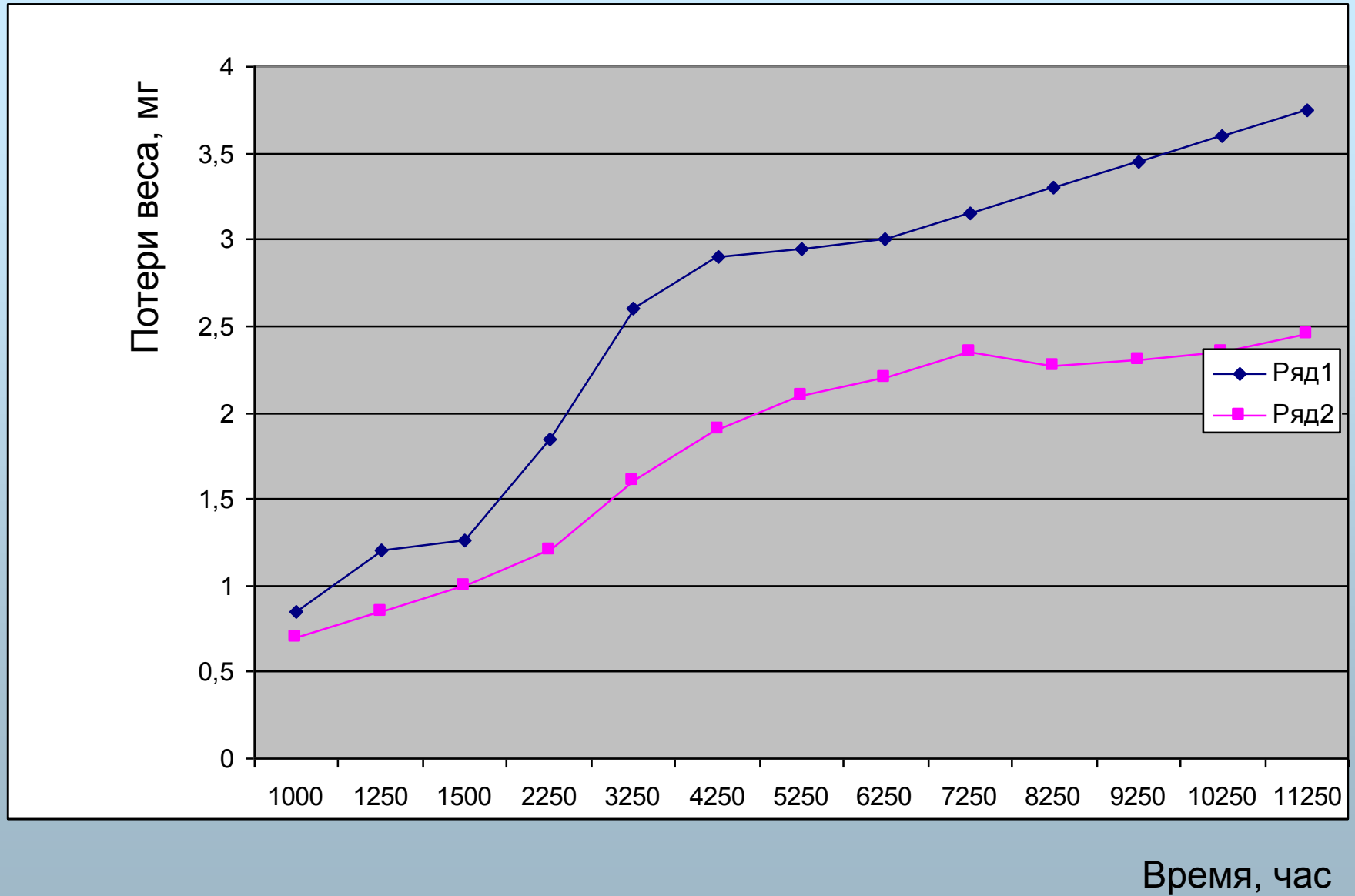
Длительная прочность



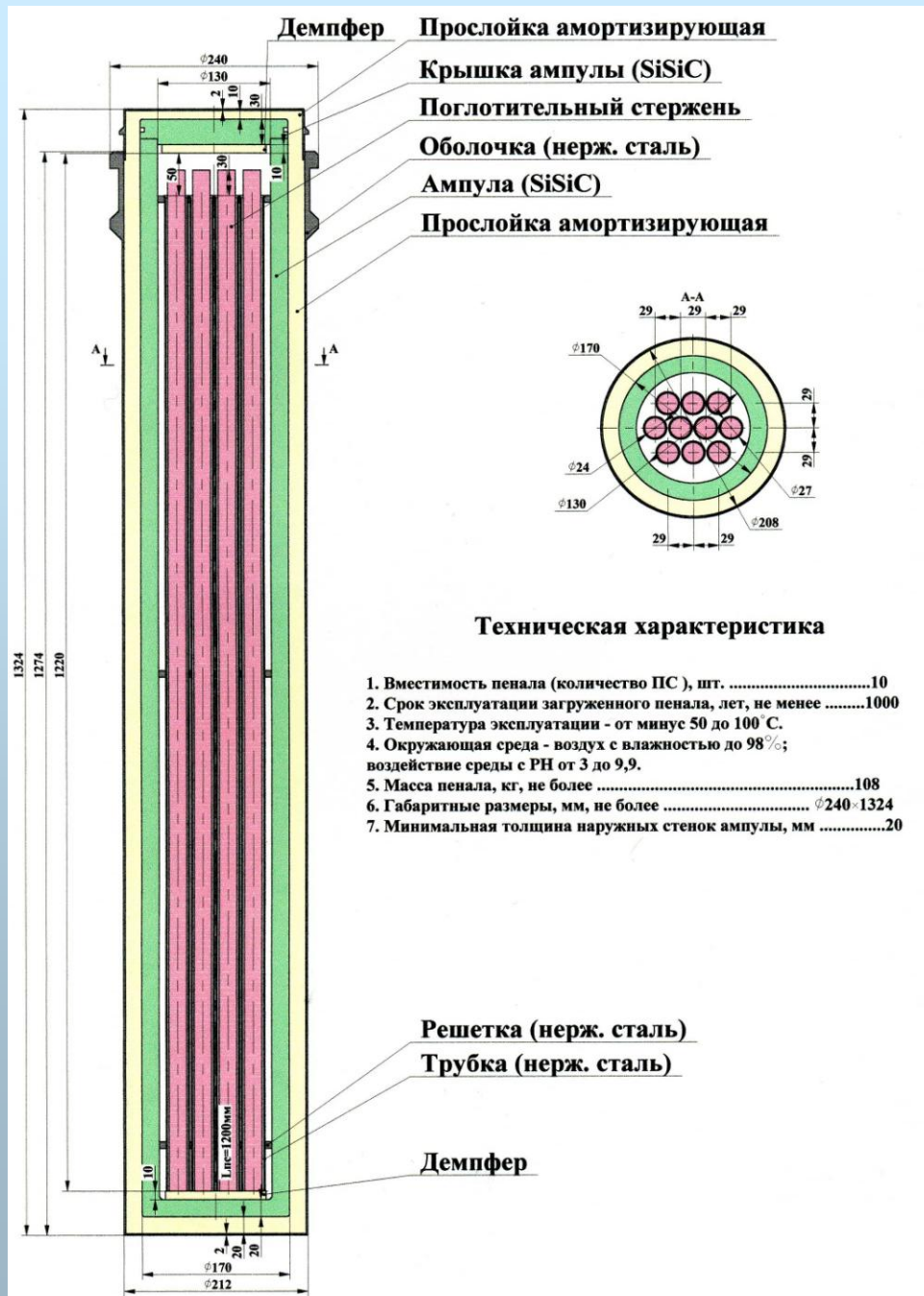
Теплопроводность



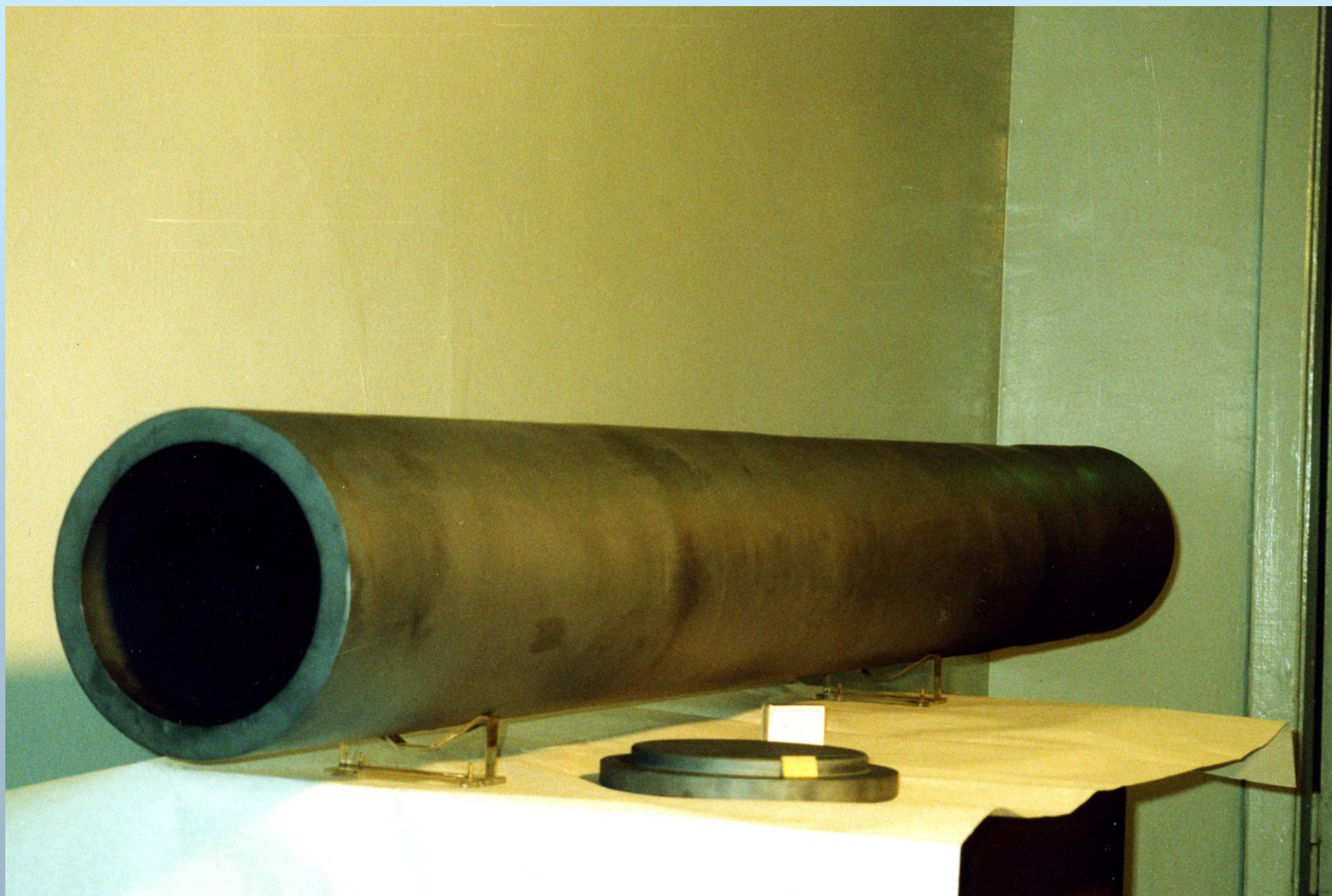
Коррозионная стойкость SiC



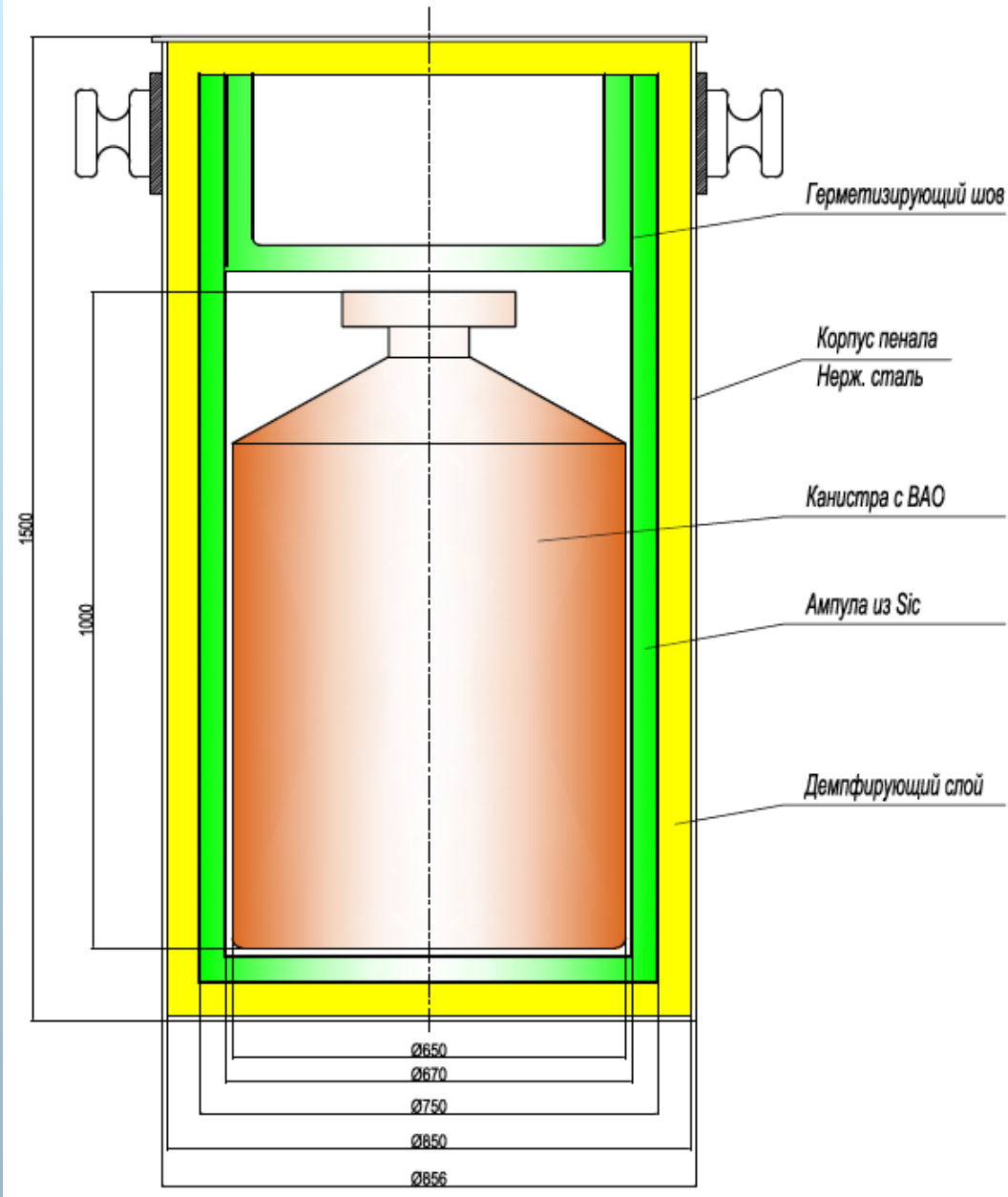
Пенал для поглотительных стержней реакторов АПЛ



Ампула из карбида кремния для уран-циркониевых (U-Zr) ТВЭЛов реакторов ледокольного флота (толщина стенки 30 мм, длина 2500 мм)

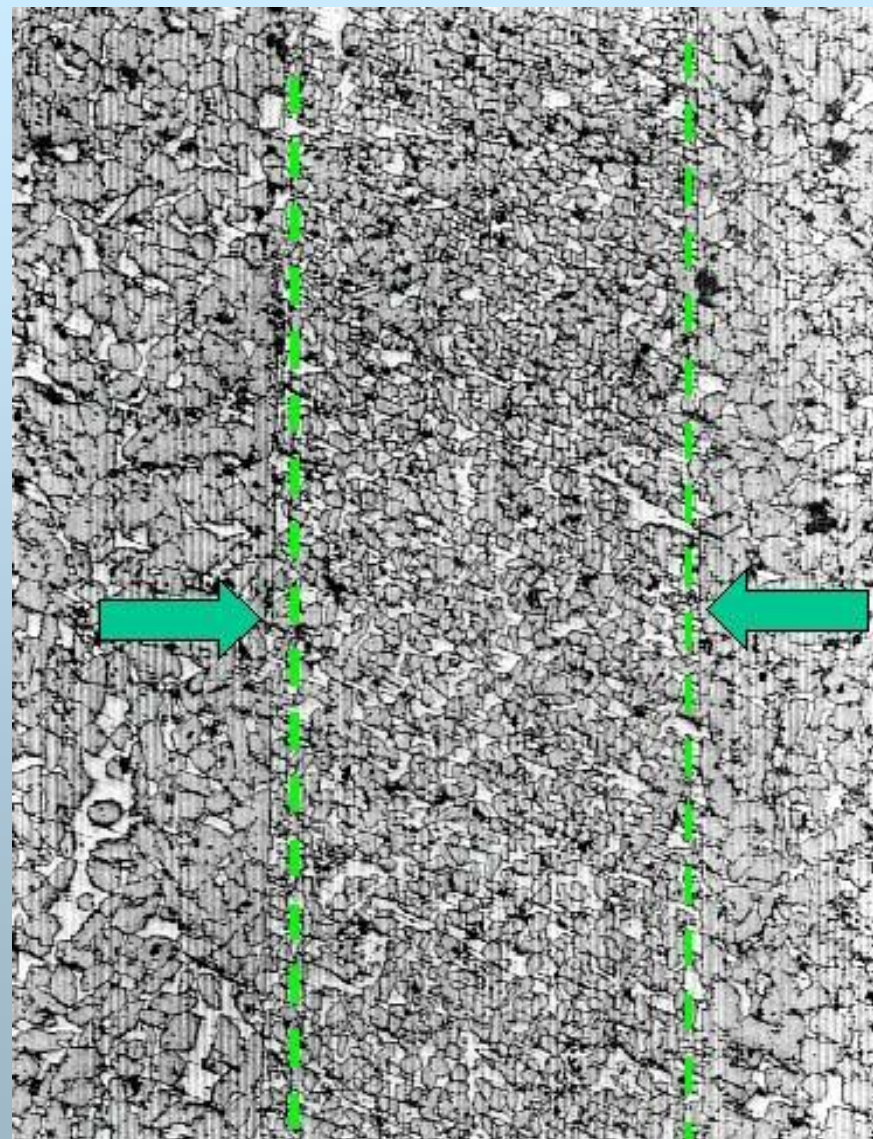
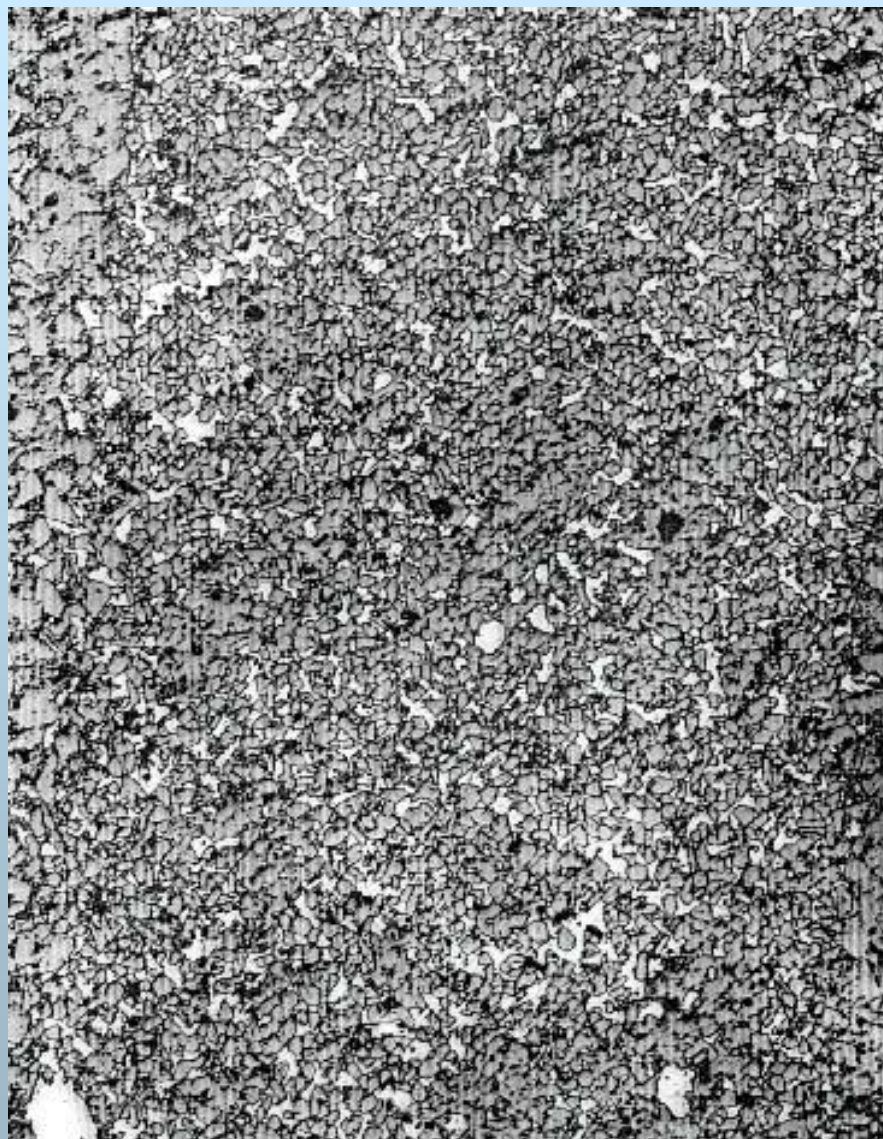


Пенал из SiC для захоронения ВАО "Маяка"





Сварной шов толстостенной трубы



Расчет пенала на ударные нагрузки

Методом математического моделирования решена задача по определению толщины стенки пенала и толщины и модуля упругости демпфирующего слоя, предотвращающих разрушение пенала от ударов, возможных при загрузке пеналов и перемещении их к транспортному контейнеру.

Выводы

1. Проведено моделирование напряженно-деформированного состояния ампулы при падении пенала на стальную плиту с высоты 1.2 м.
2. Рассмотренные варианты положения оси пенала при ударе позволяют предположить, что максимальные напряжения в ампуле реализуются при боковом ударе. Максимальные растягивающие напряжения достигают 88 МПа (сжимающие напряжения несколько больше, но не являются определяющими). Прочность керамики, при пределе прочности 250 МПа, обеспечивается.
3. Увеличение жесткости прослойки в 10 раз приводит примерно к трехкратному возрастанию напряжений и является недопустимым.

Мнения независимых организаций

1. «Одним из перспективных подходов при решении этой проблемы может служить использование тигель-контейнеров из карбида кремния».

«Проблемы обращения с радиоактивными отходами в России». ОФТПЭ РАН и Научного совета по атомной энергетике ОФТПЭ РАН по результатам совместной Научной сессии ОФТПЭ РАН, Научного совета по атомной энергетике ОФТПЭ РАН и секции НТС Минатома России. Бюллетень по атомной энергии, 21 июня 2002 г.

2. «...карбид кремния перспективным материалом для создания контейнеров для упаковки в них иммобилизованных в минералоподобных матрицах ВАО».

Международный центр по обращению с ОЯТ и ВАО опубликовал 20.03.2007г. *«Проектное видение облика международного центра по обращению с ОЯТ и ВАО».*

Авторы И.Л.Рыбальченко, В.Д.Сафутин, М.И.Завадский, О.П.Анисимов, (ФГУП «ГИ «ВНИПИЭТ»), Ю.А.Ревенко (ФГУП «ГХК»), В.Н.Романовский (НПО «Радиевый институт»)

3. «Использование герметичных пеналов из карбида кремния позволит в самое короткое время решить одну из сложнейших проблем атомной отрасли – изоляцию дефектных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов)»

«Инженерно-экологические и конструктивно технологические проблемы создания инженерных барьеров при долговременном хранении и окончательном захоронении отработавшего ядерного топлива в недрах земли» Л. Кедровский, С.А. Чесноков, В.М. Фридкин, А.А. Цернант, А.В. Носа-рев, И.М. Кузьменко, Л.Б. Максименко, И.Л. Писарев, Ю.В. Архипенко, А.Э. Кокосадзе.

Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Издательство Московского государственного горного университета; 2005 г. ISSN 0236-1493, №4, стр. 88-95

(Авторы доклада приносят благодарность сотруднику ФГУП НИИ НПО «Луч» к.т.н. Г.И. Бабаянцу за предоставленные материалы)»

Динамика образования отработанного топлива на АЭС и высокоактивных отходов (ВАО)

1 ГВт АЭС образует в год 30т отработанного ядерного топлива (ОЯТ), которое идет на переработку.

При этом образуется **30 т ВАО** (может быть несколько меньше при внесении изменений в технологию переработки).

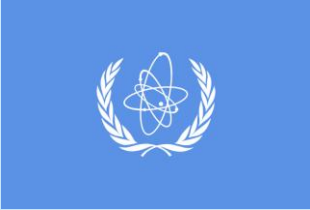
	2011	2012	2013	2014	2015
Мощность АЭС, ГВт	25,2	27	29	31	33
Количество образовавшихся ВАО, т	756	810	870	930	990

Таким образом, к 2015 году в результате переработки извлеченного ОЯТ (только из АЭС) будет получено 4356 т ВАО.

При получении 1 ГВт электроэнергии на АЭС типа PWR вырабатывается

	1 ГВт/год	1 ГВт/ 40 лет
Pu	150 – 200 кг	6 – 8 тонн
Младшие актиниды Np, Am, Cm	20 – 30 кг	0,8 – 1,2 тонны

МАГАТЭ (IAEA) о проблеме обращения с ВАО и ОЯТ



Надежная изоляция ОЯТ и высокоактивных отходов (ВАО) от среды обитания человека на тысячи лет является актуальнейшей задачей современности.

Девять принципов обращения с радиоактивными отходами опубликованы МАГАТЭ в 1996 году.

Впоследствии в несколько откорректированном виде они вошли в «Объединенную конвенцию по безопасному обращению с ОЯТ и РАО» (подписана Россией в январе 1999 года).

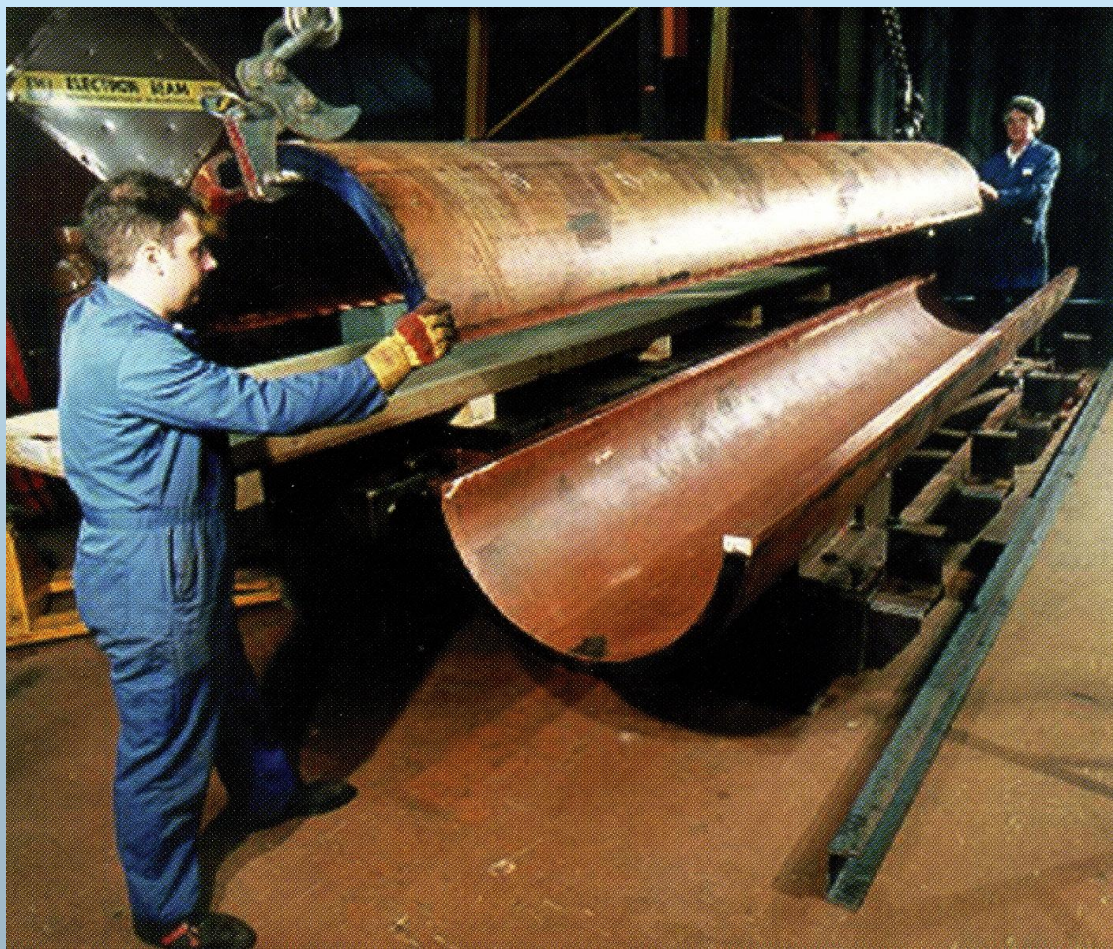
В соответствии с концепцией МАГАТЭ решение этой проблемы заключается в изоляции ВАО и ОЯТ в геологических формациях в специальных емкостях, которые должны сохранять герметичность на период времени, достаточный для распада радионуклидов и доведения их до фоновых значений.

Геологическая среда подразумевает наличие грунтовых вод, которые приводят к коррозии инженерных барьеров - пеналов, их разгерметизации и выносу радионуклидов через водоносные слои геосферы в среду обитания человека.

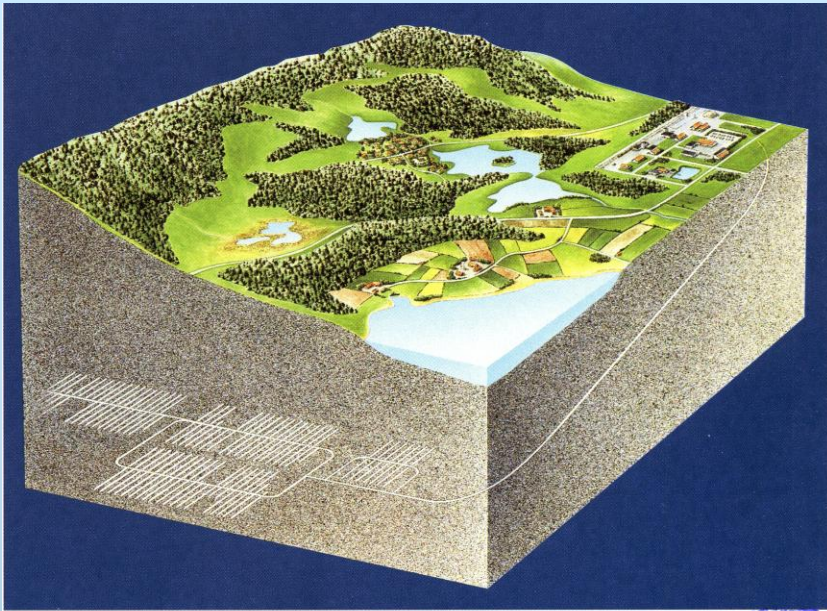
«Также следует помнить – ни в коем случае не допустим контакт нержавеющей стали и обычных углеродистых потому, что нержавейка в результате контакта с «ржавеющими» сталями сама начинает ржаветь. Известно множество случаев, когда нержавеющие емкости, установленные на платформе из обычной стали, со временем начинали течь.»

Меньшиков А. Г., к. т. н., доцент, Реброва Е.М., ст.преп., кафедра
Материаловедения
НТУ «Харьковский политехнический институт»

Пеналы для захоронения ВАО и ОЯТ из меди, применяемые в Швеции



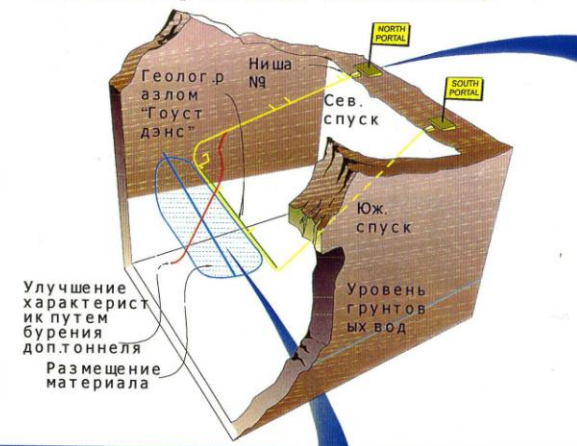
Подземное сооружение для захоронения ОЯТ (Швеция)



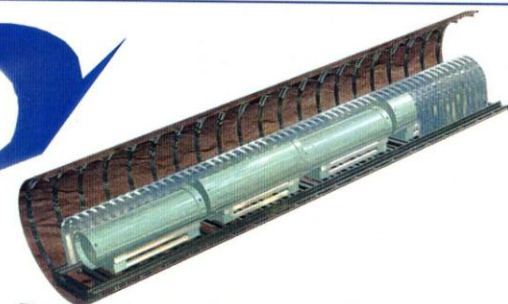
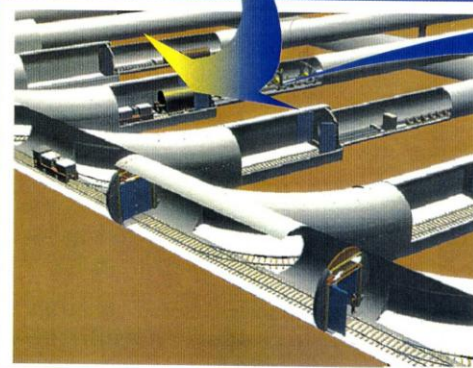
Подземное сооружение для захоронения ОЯТ (Яко-Маунтин, США)



Концепция могильника



Расположение зданий на поверхности



Разрез туннеля с тремя представительными типами упаковки радиоактивных отходов (Cross-section of the tunnel with three representative types of radioactive waste packaging)

Определение толщины слоя коррозии карбида кремния за год,
170°C, pH – 8,1 ед.

Для расчета используем кривые зависимости изменения массы образца карбида кремния с увеличением ресурса времени испытаний коррозии в воде (Томск, Красноярск) в интервале 7250 час. – 6250 час. = 1000 час.

1. Томск: потеря массы образца карбида кремния (Δm [мг]) за 1000 часов в таблице составляет $\Delta m(\text{мг}) = 3,15 - 3,00 = 0,15$ мг.

а) значение скорости коррозии «К» за год определяем из выражения

$$K = \frac{\Delta m \cdot 8760 \text{ час.}}{S \cdot 1000 \text{ час.}} \quad (1)$$

где K – скорость коррозии [мг/см²·год],
S – площадь образца – 5 см².

$$K = \frac{0,15 \cdot 8760}{5 \cdot 1000} = 0,26 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \text{ год}}$$

б) глубинный показатель коррозии «П» [мкм] за время 1 год: $P = K/\rho$, где K – скорость коррозии, ρ – плотность образца карбида кремния. Состав: 16% масс Si, 84% масс SiC, $\rho = 3,215$ (SiC теор.) · 0,84 + 2,52 (Si теор.) = 3,1 г/см³.

$$P = \frac{0,26 \text{ мг/см}^2 \text{ год}}{0,31 \cdot 10^4 \text{ мг/см}^3} = 0,8 \text{ мкм}$$

P.S. Глубина пор в образцах карбида кремния за время испытаний 5 – 6 тыс. часов составляет не более 14 мкм.

2. Красноярск: потеря массы образца карбида кремния (Δm [мг]) за 1000 часов в таблице составляет $\Delta m(\text{мг}) = 2,35 - 2,20 = 0,15$ мг.

а) значение скорости коррозии «К» за год по выражению (1)

$$K = \frac{0,15 \cdot 8760}{5 \cdot 1000} = 0,26 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \text{ год}}$$

б) глубинный показатель коррозии «П» за 1 год:

$$P = \frac{0,26 \text{ мг/см}^2 \text{ год}}{0,31 \cdot 10^4 \text{ мг/см}^3} = 0,8 \text{ мкм}$$

Суммарная мощность работающих АЭС во всем мире

