

Powłoka PLD jako bariera dyfuzyjna w procesie witrifikacji odpadów radioaktywnych

K. Hyra ^a, B. Józwik ^a, M. Bonek ^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Streszczenie: Niniejsza praca stanowi przegląd literaturowy dostępnych źródeł naukowych dotyczących usprawnienia procesu neutralizacji odpadów radioaktywnych na drodze witrifikacji. Ze względu na warunki, w których proces jest przeprowadzany, komponenty pieców ulegają przedwczesnej degradacji, co stanowi zagrożenie dla środowiska i biosfery. Dlatego też dąży się do wydłużenia żywotności urządzeń między innymi poprzez opracowanie powłoki stanowiącej barierę dyfuzyjną na granicy tygiel – szkło. Dokonano przeglądu literatury, na podstawie którego stwierdzono, że najlepszym rozwiązaniem będzie zastosowanie gradientowej powłoki tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, ze względu na stabilność wymiarową w szerokim zakresie temperatur, niską tendencję do przemian fazowych w porównaniu z innymi materiałami ceramicznymi stosowanymi na barierę dyfuzyjną, odporność na agresywne warunki kwasowe oraz szkodliwe działanie wysokich temperatur czy szoki termiczne, a także kompatybilność z materiałem podłoża zawierającego chrom, żelazo i nikiel. Możliwą drogą naniesienia tego typu powłoki na materiał podłoża jest odmiana metody fizycznego osadzania z fazy gazowej – PLD, bazująca na zjawisku ablacji laserowej.

Abstract: In this paper a review of available scientific sources concerning vitrification of radioactive waste was carried out. The usual apparatus made of superalloys is wearing out at an accelerated rate due to some extreme conditions associated with this process. This presents a danger to humans and the biosphere. This is why efforts are made to extend the apparatus' lifespan by developing a coating behaving like a diffusion barrier between the crucible and the glass. The review proved that the most applicable coating is a multilayered, gradient system of nickel and yttria-stabilized zirconia (YSZ) owing to its dimensional stability in wide range of temperatures, low tendency to phase transitions in comparison to other diffusion-blocking ceramics, high resistance to hot and acidic environment and good compatibility with superalloy substrate. One of possible ways of preparation of such coating

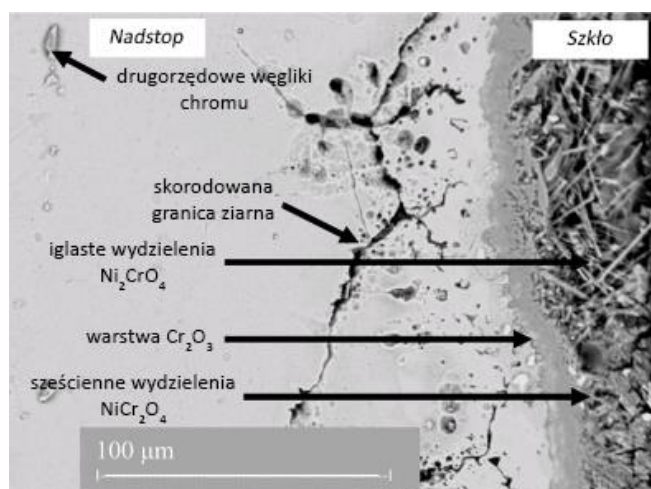
is PLD technique – a variation of Physical Vapour Deposition process, utilizing the laser ablation phenomena to vaporize and deposit the coating material

Słowa kluczowe: witrafikacja, bariera dyfuzyjna, powłoka gradientowa, PLD, YSZ.

1. WSTĘP

Witrafikacja promieniotwórczych odpadów wysokoaktywnych (ang. *high level waste*) jest uważana za jedną z najlepszych dostępnych metod ich immobilizacji [1]. Myślą przewodnią procesu jest produkcja borokrzemianowej osnowy zdolnej do utrzymania radionuklidów przez okres 10^4 - 10^6 lat. Różne typy procesów witrafikacyjnych opisywane są w literaturze [2], jednak najbardziej powszechne w praktyce przemysłowej są te przeprowadzane w metalowych piecach ogrzewanych indukcyjnie oraz w konstrukcjach ceramicznych. Ocena wydajności procesu jest współmierna z jakością otrzymywanego szkła, jednakże brany jest pod uwagę również czas, przez jaki aparatura może pracować bez przerwy. Szybsza degradacja i wynikające z niej przedwczesne zniszczenie tygli, w szczególności komponentów zrobionych z nadstopów takich jak podajniki, elektrody, obudowy czujników, jest uznawana za główny powód przedwczesnego przerwania pracy zakładów utylizacyjnych. W celu uniknięcia takich sytuacji jest absolutnie konieczne, by zrozumieć przyczyny takich awarii oraz w jak największym stopniu im zapobiegać. W tym celu przeprowadzono wiele badań [3][4][5] w częściowo odwzorowanych warunkach, które pozwoliły na identyfikację szkodliwych zjawisk zachodzących w materiale (widoczne na Rysunku. 1):

- powstawanie wydzieleni węglików Cr_{23}C_6 wzdłuż granic ziaren,
- zmniejszenie zawartości chromu w fazie austenitycznej,
- wystąpienie oznak korozji międzykrystalicznej,
- formowanie się na granicy faz narzędzie-szkło wydzieleni Cr_2O_3 oraz szklistej warstwy zawierającej iglaste wydzielenia Ni_2CrO_4 oraz sześciennie struktury NiCr_2O_4 ,
- przechodzenie radioaktywnych nuklidów, np. ^{90}Sr czy ^{137}Cs z roztopionego szkła do warstwy szklistej oraz wżerów korozji międzykrystalicznej w stopie.



Rysunek 1. Mikrofotografia nadstopu po 144 h pracy [6]

Figure 1. A microphotography of superalloy after 144 hours of work [6]

Tabela 1. Skład chemiczny podłoża oraz jego zmiany pod wpływem środowiska pracy [6]
 Table 1. Chemical composition of uncoated substrate and its changes induced by environment [6]

| Pierwiastek (%at.) | Nadstop nienaruszony | Po 144 h pracy | | | |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---|---|---|
| | | Austenityczna osnowa | Szklista faza Cr ₂ O ₃ | Wydzielenia Ni ₂ CrO ₄ | Wydzielenia NiCr ₂ O ₄ |
| Cr | 31,75 | 27,11 | 39,07 | 14,22 | 23,56 |
| Fe | 9,34 | 7,82 | 0,80 | 0,85 | 1,30 |
| Ni | 58,91 | 50,63 | 0,35 | 27,71 | 11,25 |
| Al | - | - | - | 0,45 | 1,10 |
| Si | - | 12,61 | - | 2,07 | 4,46 |
| O | - | - | 59,78 | 54,70 | 58,33 |

Wypisane wyżej spostrzeżenia opisują ogólny trend i mogą różnić się w zależności od metody wityfikacji, rodzaju pieca, a także parametrów procesu takich jak temperatura, ciśnienie cząstkowe tlenu, czas ekspozycji na stopione szkło itp. [5]

Uszkodzone komponenty z nadstopu zatrzymują w sobie znaczne ilości pierwiastków promieniotwórczych. Próby roztworzenia szklistej warstwy wierzchniej w mieszance stężonych kwasów mineralnych okazały się nieskuteczne w związku z jej inertną naturą. Obróbka mechaniczna zużytych tygli również sprawia trudności ze względu na rozrost ziaren spowodowany pracą w wysokiej temperaturze. Dlatego też uszkodzona aparatura generowana przez pracujące zakłady utylizacyjne stanowi poważne zagrożenie dla człowieka i biosfery.

Istnieją różne drogi rozwiązania opisywanego problemu. Należą do nich: znalezienie alternatywy dla nadstopów oraz opracowanie odpowiedniej powłoki mogącej stanowić barierę dyfuzyjną na granicy tygiel – szkło. Pierwsza opcja wymaga dużych nakładów finansowych oraz czasu, dlatego rozpatruje się rozwiązanie drugie. Biorąc pod uwagę agresywne środowisko procesowe, oczywistym wydaje się poszukiwanie rozwiązania pośród powłok ceramicznych, z powodzeniem stosowanych w przemyśle chemicznym. [6]

2. DOBÓR MATERIAŁU NA POWŁOKĘ

Aby dokonać trafnego wyboru tworzywa ochronnego, należy w pełni zrozumieć warunki użytkowania aparatury. Odpady wysokoaktywne są zwykle 1,5 – 3,0 M roztworem HNO₃ zawierającym pierwiastki z różnych kategorii takich jak produkty rozczepienia, aktynowce, lantanowce, aktywatory i inne dodatki chemiczne. Proces zachodzi w temperaturze 950 – 1000°C, co prowadzi do odparowania i dodatkowego zagęszczenia kwasu oraz radionuklidów. Dlatego też potencjalny materiał musi spełniać następujące wymagania:

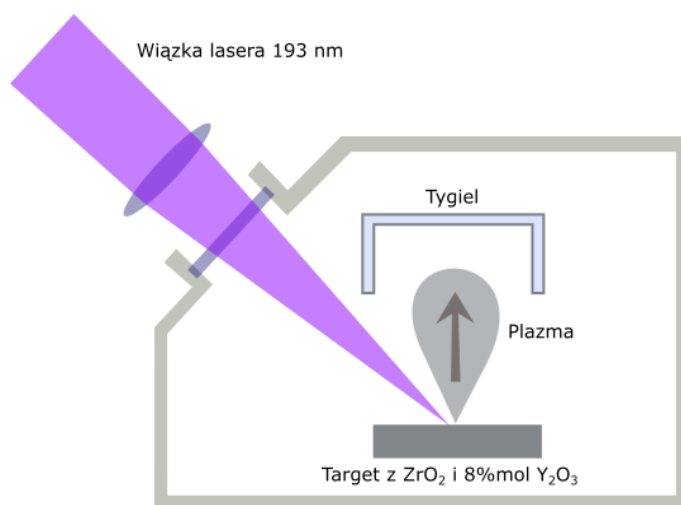
- odporność na wysokie temperatury, silnie kwasowe pH oraz warunki utleniające,
- odporność na szoki termiczne charakteryzujące produkcję wielkotonażową,
- materiał powinien stanowić dobrą barierę dyfuzyjną nie będąc jednocześnie barierą cieplną,
- materiał powinien być kompatybilny z podłożem opartym na niklu, chromie oraz żelazie.

Wytypowano dwa możliwe materiały powłokowe, mogące sprostać postawionym wymaganiom. Korzystano z dostępnej literatury, brano także pod uwagę zarówno dane eksperymentalne (ustalono, że najlepiej sprawdzają się powłoki ceramiczne), jak i możliwość zastosowania proponowanego rozwiązania na skalę przemysłową. Najlepszymi własnościami termicznymi, mechanicznymi i chemicznymi spośród dostępnych, powszechnie stosowanych

materiałów ceramicznych charakteryzują się tlenek aluminium (Al_2O_3) oraz tlenek cyrkonu stabilizowany itrem (ZrO_2 i 8 mol % Y_2O_3). Te dwa rodzaje materiału powłokowego nanosi się na materiał z wykorzystaniem plazmy, wykazują dobrą stabilność przy działaniu wysokich temperatur. Aby spośród nich wybrać lepszą alternatywę posłużono się wykresami równowagi fazowej tlenków z produktami korozji materiału podłoża – tlenkami chromu oraz krzemianami, oraz badano ich zachowanie bezpośrednio w środowisku, w którym będą pracować. Al_2O_3 jest bardziej kompatybilne z Cr_2O_3 , jednak w korelacji z krzemianami zauważa się tendencje do osadzania się tego związku na ścianach tygla częściowo zatykając istotne odpływy, co może prowadzić do niedrożności i utrudniać eksploatację. Ponadto, w przypadku Al_2O_3 dochodzi do przemian fazowych, którym towarzyszą znaczne zmiany objętościowe, co także może generować problemy w użytkowaniu tygla. Dlatego wybrano tlenek cyrkonu stabilizowany itrem, ze względu na stabilność w szerokim zakresie temperatur, stabilność wymiarową oraz mniejszą tendencję do przemian fazowych. [6]

3. NAKŁADANIE MATERIAŁU POWŁOKOWEGO NA PODŁOŻE

Spośród dostępnych metod nanoszenia materiałów ceramicznych na metalowe podłoże również wybrano dwie możliwe, najbardziej wydajne, metody – natryskiwanie plazmą oraz jeden z rodzajów fizycznego osadzania z fazy gazowej PLD. Jednak ze względu na porowatość powłoki powstającej podczas nanoszenia jej na drodze natryskiwania cieplnego zdecydowano się na PVD. Uproszczony schemat przedstawiający stadia tego procesu znajduje się poniżej:



Rysunek 2. Schemat ideowy procesu PLD [8]

Figure 2. A scheme of PLD process [8]

Proces zachodzi w środowisku próżni. Wiązka lasera o odpowiednio gęstości energii impulsu i wystarczająco krótkim czasie jego trwania pada na źródło materiału powłokowego (mogącego być w stanie ciekłym bądź gazowym), co skutkuje zjawiskiem zwanym ablacją laserową – wysokoenergetyczna wiązka osłabia wiązania międzyatomowe cząsteczek tworzących target, dzięki czemu możliwe jest zdejmowanie warstwy molekuł. Cząstki ulegają jonizacji, co generuje plazmę. Przemieszcza się ona w kierunku prostopadłym do targetu. Następnie, w momencie jej kontaktu z materiałem powlekanym, wysokoenergetyczne cząstki

uszkadzają powierzchnię substratu poprzez wybicie pewnej ilości atomów. Ustala się region kolizyjny, pomiędzy cząsteczkami padającej plazmy a wybijanymi atomami, tam dochodzi do kondensacji uprzednio zjonizowanych molekuł z plazmy. Jeżeli tempo osadzania jest większe niż ilość wybijanych z podłoża cząstek osiągnięty zostaje warunek równowagi termicznej i zauważa się wzrost warstwy na materiale pokrywany. Średnica plamki laserowej, jak również temperatura plazmy znacznie wpływają na jednolitość osadzonej powłoki, jednak dzięki wysokiej energii towarzyszącej procesowi jej struktura krystaliczna jest tożsama z targetem. Laser działa w sposób impulsowy, nie ciągły, dzięki czemu możliwa jest pełna kontrola tempa wzrostu warstwy oraz jej grubości. [7]

Aby nanieść omawianą warstwę, dobrano następujące parametry procesu, na drodze empirycznej oraz analizując dostępną literaturę:

Tabela 2. Parametry lasera użytego w procesie PLD [6]

Table 2. Parameters of laser used in PLD process [6]

| Parametr | Wartość |
|--|-----------------|
| Rodzaj lasera | ArF |
| Próżnia | 10^{-6} mbar |
| Długość wiązki | 193 nm |
| Energia wiązki | Powyżej 1400 mJ |
| Częstotliwość impulsu | 50 Hz |
| Czas kontaktu plamki lasera z podłożem | 30 ns |

Przed rozpoczęciem procesu nakładania powłoki proszek tlenku cyrkonu oraz niklu pozostały w odpowiedni sposób spieczone w temperaturze 1400°C , tak powstały materiał stanowił target. Proszki te zmieszano w odpowiednich proporcjach, tak aby odpowiadały proporcjom, które planowano uzyskać w gradientowej powłoce. Grubość warstwy zależy od materiału pokrywano, mieści się w zakresie 100-200 nm. Połączenie podłoże – powłoka ma charakter adhezyjny, dlatego konieczne jest odpowiednie oczyszczenie powierzchni materiału pokrywano, a następnie jego podgrzanie. Po procesie nanoszenia powłoki materiał poddano wyżarzaniu przez 0,5h w temperaturze 800°C w atmosferze ochronnej. Zadaniem tego zabiegu było pozbycie się naprężeń oraz zapewnienie odpowiedniej adhezji. Ocena skuteczności powłoki

Tabela 3. Skład chemiczny targetów użytych do naniesienia powłoki gradientowej [6]

Table 3. Chemical composition of targets used to deposit the gradient coating [6]

| Skład (% at.) | Ni80YSZ20 | Ni60YSZ40 | Ni40YSZ60 | Ni20YSZ80 | Ni0YSZ100 |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ni | 40,85 | 31,30 | 21,33 | 10,91 | - |
| Y | 1,08 | 2,21 | 3,39 | 4,62 | 5,91 |
| Zr | 5,20 | 10,62 | 16,29 | 22,21 | 28,41 |
| O | 52,87 | 55,86 | 58,99 | 62,26 | 65,68 |
| Gęstość (g/cm^3) | 8,34 | 7,78 | 7,22 | 6,66 | 6,10 |

Po nałożeniu powłoki przy opisanych w poprzednim punkcie parametrach przeprowadzono testy sprawdzające między innymi jednolitość powłoki oraz weryfikujące, czy naniesiona warstwa rzeczywiście stanowi barierę dyfuzyjną. Poniżej przedstawiono zawartość procentową poszczególnych składników powłoki, ze zwiększającą się ilością fazy zawierającej ZrO₂, zdjęcia wykonane z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego oraz widma EDX, będące wynikiem badania za pomocą jednego z detektorów znajdujących się w mikroskopie skaningowym.

Analizując zaprezentowane wyniki badań można stwierdzić, iż obrane parametry nakładania powłoki okazały się optymalne, ponieważ struktura powłoki jest w pełni homogeniczna, pozbawiona porów, nieciągłości czy pęknięć, charakteryzująca się dobrym połączeniem z podłożem. Po nałożeniu na nią warstwy szkła, w celu sprawdzenia zachowania powłoki w korelacji ze szkłem, nie zauważono, aby w szkłe zastygniętym na powłoce znajdowały się składniki pochodzące z materiału tygla, jak również w materiale podłoża nie znaleziono pierwiastków ze szkła.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Odpowiednie zubożnianie i przechowywanie radioaktywnych odpadów jest istotnym problemem, szczególnie w państwach, których gospodarka energetyczna opiera się na elektrowniach jądrowych. Witrafikacja wydaje się być obecnie najbardziej obiecującą możliwością. Jednak konieczne jest odpowiednie zabezpieczenie sprzętów, w których przeprowadzany byłby proces, aby ów proceder był opłacalny i bezpieczny dla środowiska. Dlatego skupiono się na problemie opracowania powłoki stanowiącej barierę dyfuzyjną, zapobiegającą powstawaniu ognisk korozyjnych w tyglach oraz uniemożliwiająca wnikanie toksycznych związków do wnętrza materiału tygla. Homogeniczność struktury, brak porów oraz potwierdzona skuteczna bariera dyfuzyjna potwierdzają, że powłoka gradientowa zawierająca tlenek cyrkonu stabilizowany itrem może być nakładana na nadstopy z wykorzystaniem technologii PLD. Mimo, że proces ten wiąże się z wysokimi kosztami, ponieważ konieczne jest wytworzenie komory, w której zmieści się cała konstrukcja tygla, umożliwiającą zarazem równomierne naniesienie powłoki.

LITERATURA

1. M. I. Ojovan, W. E. Lee, *New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms*, Nova Science Publishers, 2007
2. K. Raj, K. K. Prasad, N. K. Bansal, *Radioactive waste management practices in India*, *Nucl. Eng. Des.* 236(2006)914–930.
3. P. Sengupta, C. P. Kaushik, R. K. Mishra, G. B. Kale, *Microstructural characterization and role of glassy layer developed on process pot wall during nuclear high level waste vitrification process*, *J. Am. Ceram. Soc.* 90(2007)3085–3090.
4. P. Sengupta, N. Soudamini, C. P. Kaushik, R. K. Mishra, D. Das, G. B. Jagannath, K. Kale, B. P. Raj, Sharma, *Corrosion of alloy 690 process pot by sulfate-containing high level radioactive waste at feed stage*, *J. Nucl. Mater.* 374(2008)185–191.
5. D. F. Bickford, A. Applewhiteramsey, C. M. Jantzen, *Control of radioactive waste glass melters. 1. Preliminary general limits at Savannah River*, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2896–2902.

6. P. Sengupta et al. Development of graded Ni YSZ composite coating on Alloy 690 by Pulsed Laser Deposition technique to reduce hazardous metallic nuclear waste inventor, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 208–221.
7. <http://home.agh.edu.pl/~gjs/wp-content/uploads/PVD-i-PLD.pdf> (dostęp: 31.05.2018 rok)
8. R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons 2006.