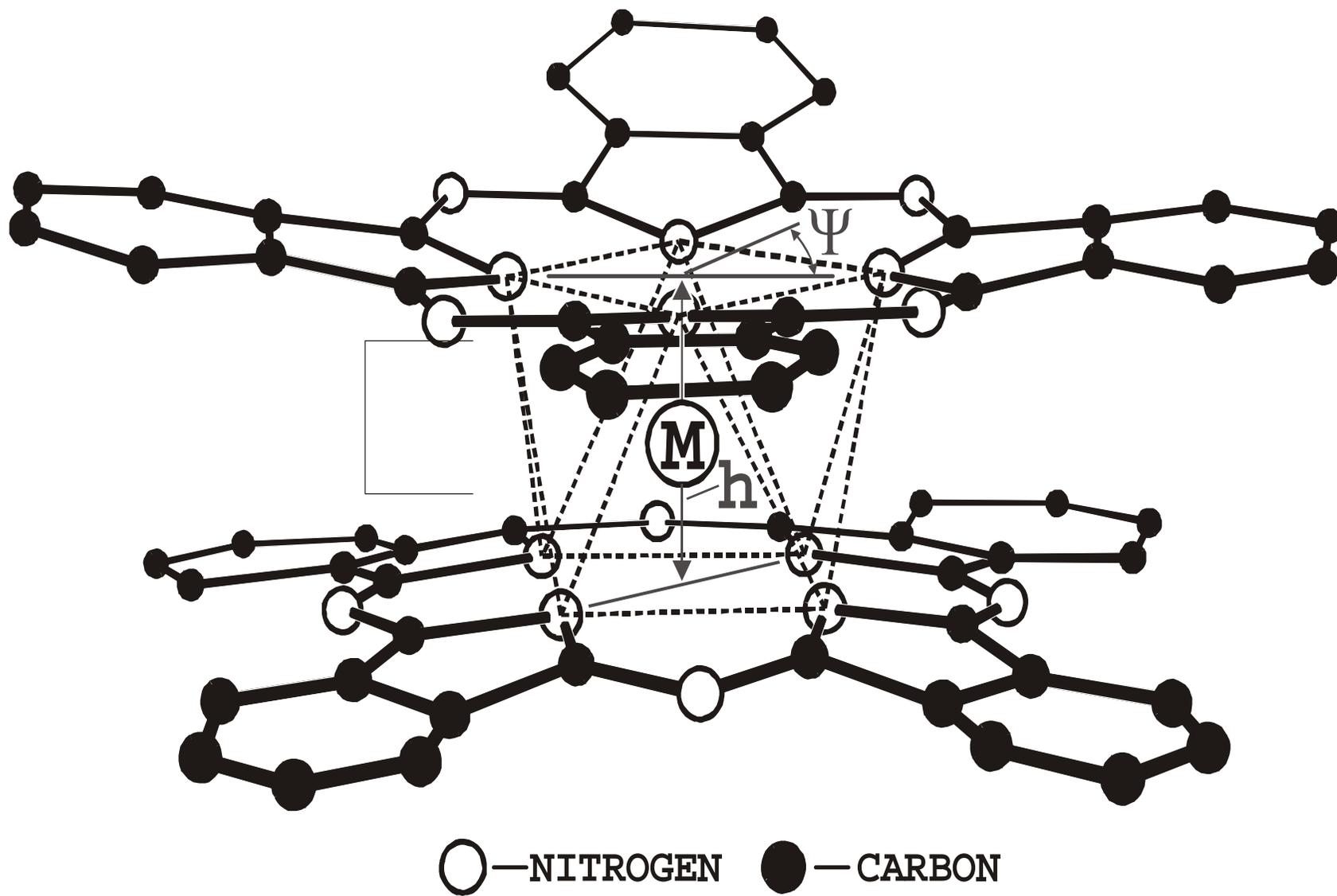


О перспективах использования металл-углеродных композитов на основе пиролизированных дифталоцианинов.

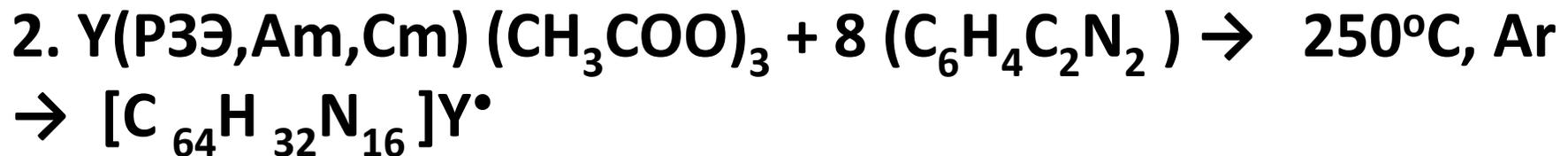
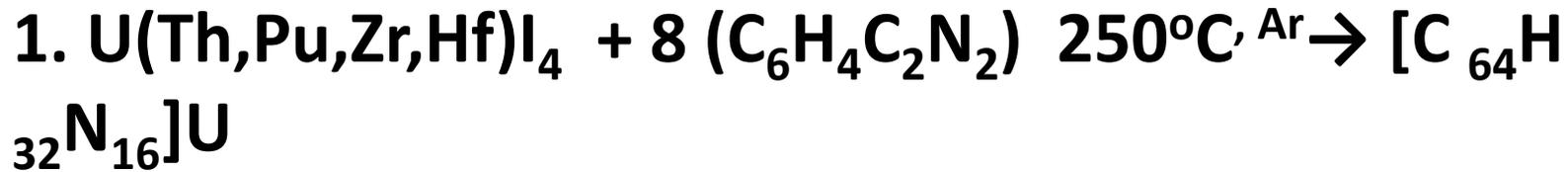
1. Хранение и/или трансмутация РАО

2. Создание микроТВЭЛов для ядерной энергетики



Структура молекулы дифталоцианина

Способ получения углеродных композитов: синтез и пиролиз дифталоцианинов в атмосфере аргона.



3. Для элементов, не образующих фталоцианины – введение их в в реакционную смесь в процессе синтеза, например, дифталоцианина иттрия

пиролиз $\rightarrow 800^\circ\text{C, Ar} \rightarrow \text{Me}(U, Y \text{ и др.})\text{C}_x \quad (x \approx 35-40)$

Элементный состав углеродной матрицы
YCx (вес.%)
после пиролиза $P_{c_2}Y$

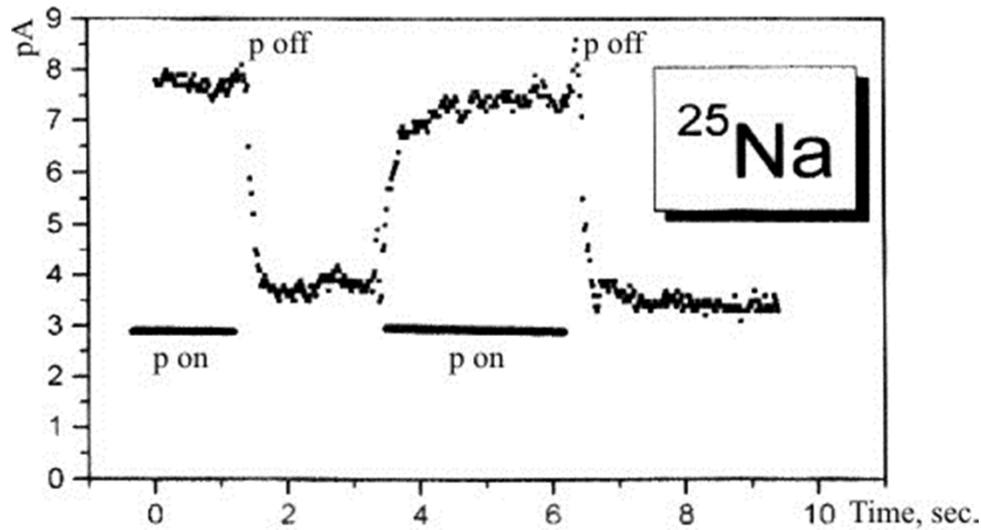
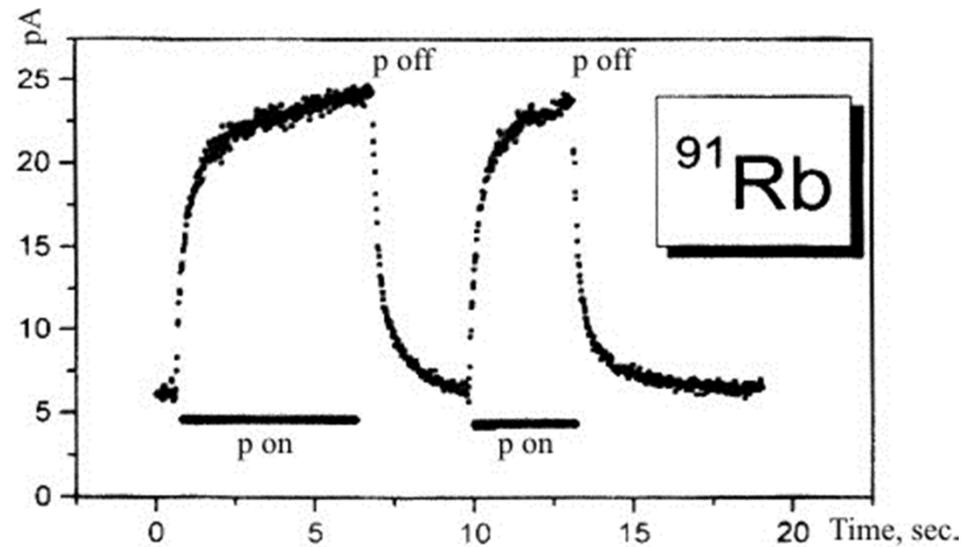
| Температура, °C | углерод | водород | азот | иттрий |
|--------------------|---------|---------|------|--------|
| 1000 | 74,85 | 0,48 | 4,32 | 20,2 |
| 1200 | 80,12 | 0.03 | 1,34 | 20,1 |
| 1400 | 83,11 | 0,19 | 0,62 | 18,6 |
| 1900 | 86,13 | 0,33 | 0,06 | 13,6 |

Плотность углеродного композита после пиролиза при 900С составляет 0,8 - 0,9г/см³ для компактных образцов и 0,9 - 1г/см³ для порошка.

Площадь поверхности открытых пор композита, выдержанного при 1200С, определённая методом БЭТ (адсорбционный способ с использованием газовой хроматографии), равна 10 - 40м²/г, площадь поверхности закрытых пор составляет, по нашей оценке, не менее 500м²/г.

Удельное сопротивление, измеренное относительно сопротивления графита, равно 2,7 Ом•см, т.е. на 3-4 порядка больше, чем у графита

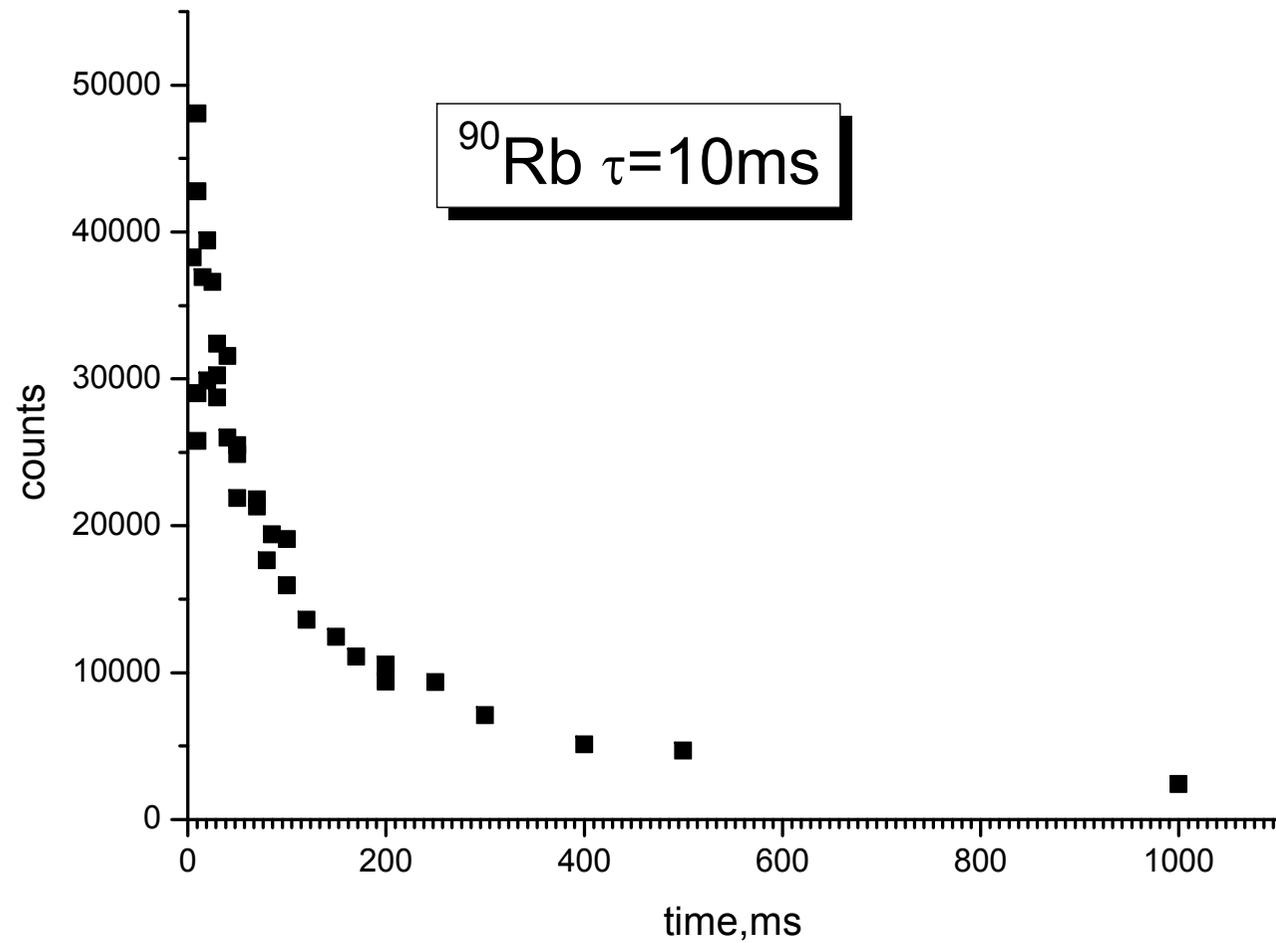
UСх, ThСх, ZrСх, GdСх, TbСх, LaСх, CmСх
Опубликовано около 25 работ по ядерной
физике и методических,
впервые получено шесть новых изотопов
(Fr-232, Ra-233, Ra-234, Tl-181,183,185)

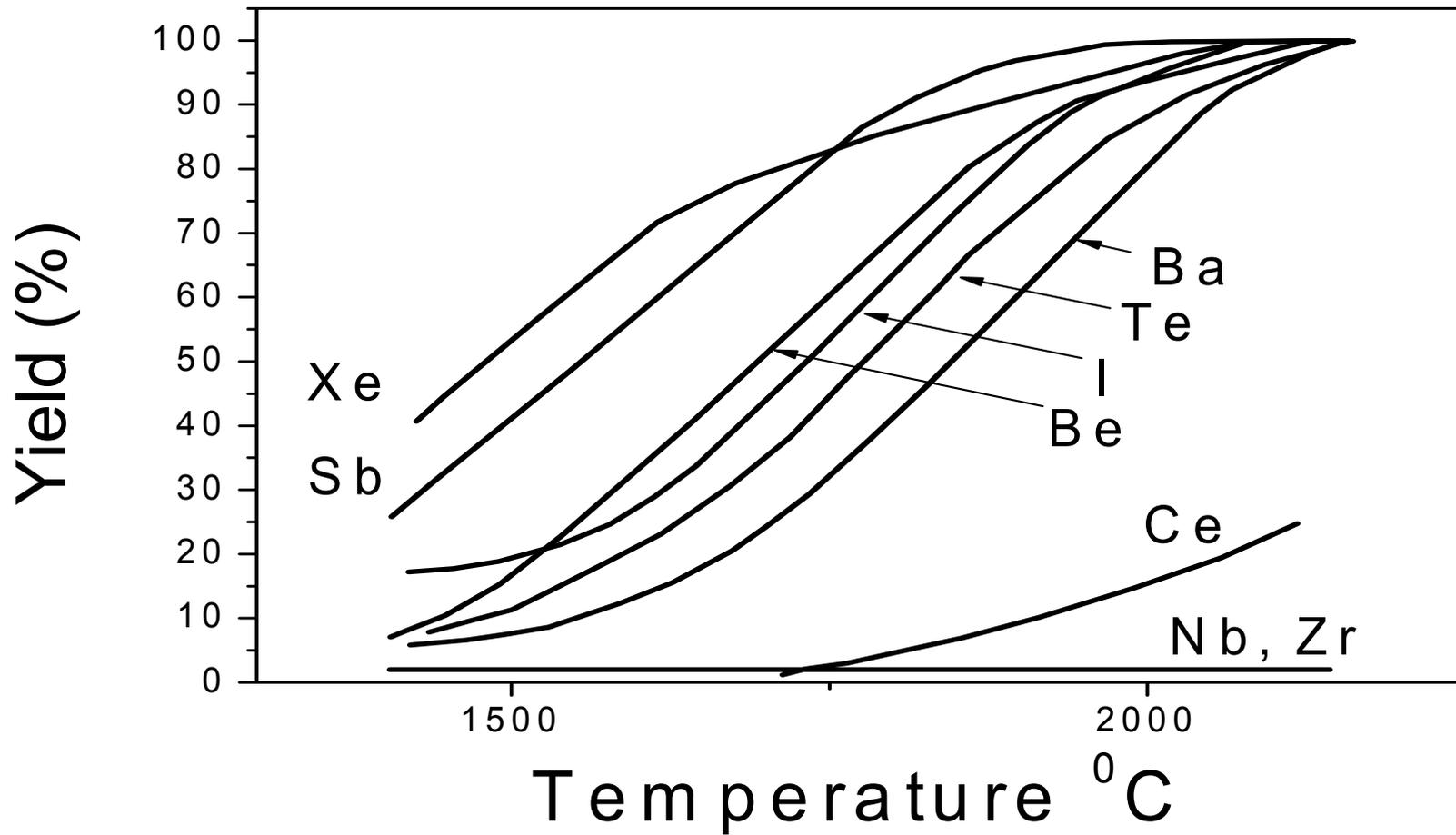


Скорость выделения натрия и рубидия из мишени UC_x , облучаемой протонами с энергией 1 ГэВ .

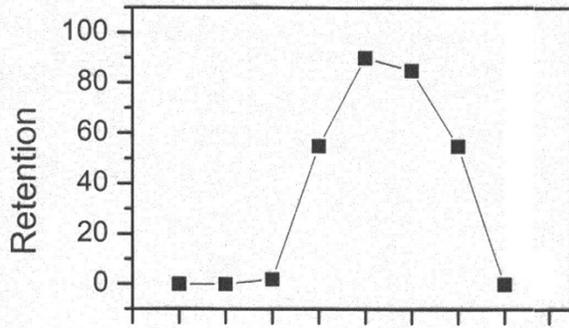
Измерение числа ионов на коллекторе проводилось с помощью цилиндра Фарадея.

Скорость выделения рубидия ($Rb-90$) из мишени ThCх 2100 С
(Isolde,1994)

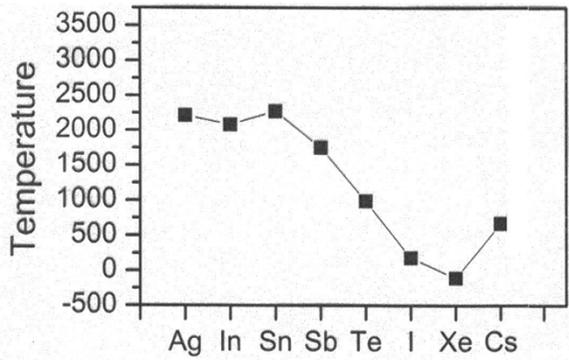




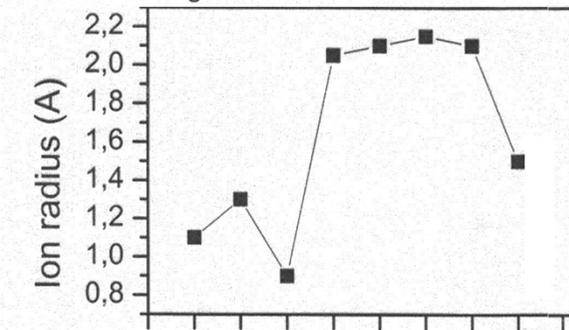
Release of some radionuclides from irradiated by 1 GeV protons target UC_x.

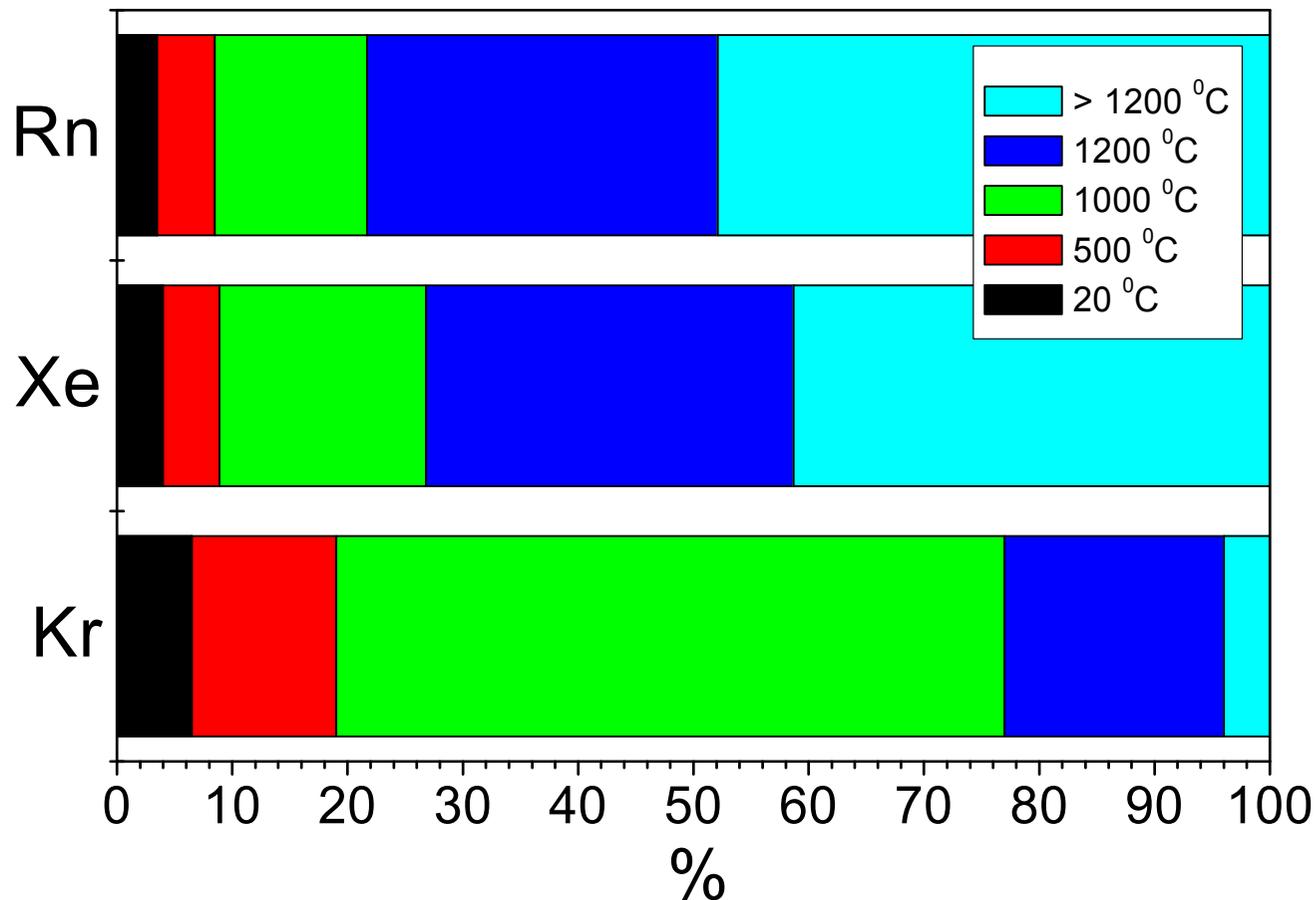


1500 °C



Boiling point, °C





Доля улетучивания радионуклидов благородных газов из облучённого протонами УСх в вакууме в зависимости от температуры (время выдержки при каждой температуре – 1 час). Радиусы атомов Kr, Xe и Rn, соответственно, 2.01, 2.2 и 2.4 Å.

Хранение и трансмутация РАО.

В процессе пиролиза дифталоцианина происходит образование структур из замкнутых углеродных ячеек. Внедрение в полости этих углеродных клеток атомов долгоживущих радиоактивных нуклидов предоставляет уникальные возможности как для их хранения, так и для трансмутации. Изоляционный барьер для инкапсулированных РАО осуществляется на молекулярном уровне, и эффективность и надёжность изоляции должна зависеть только от устойчивости углеродного каркаса к различным внешним воздействиям: воды, температуры, радиации и т.д. Эффективность внедрения в матрицу 98 - 100% для Eu, Tc, Am и 85-90% для йода.

List of the minor actinides:

$^{234}, ^{236}\text{U}$, ^{237}Np , $^{238}, ^{240}, ^{241}, ^{242}\text{Pu}$, $^{241}, ^{242\text{m}}, ^{243}\text{Am}$,
 $^{242}, ^{243}, ^{244}\text{Cm}$

The most long-lived isotopes

T1/2 (years)

T1/2(years)

| | | | |
|--------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Se-75 | $6.5 \cdot 10^4$ | Tc-99 | $2.13 \cdot 10^5$ |
| Kr-85 | $1.07 \cdot 10^1$ | Pd-107 | $6.5 \cdot 10^6$ |
| Sr-90 | $2.85 \cdot 10^1$ | Sn-126 | $1.0 \cdot 10^5$ |
| Zr-93 | $1.53 \cdot 10^6$ | I-129 | $1,57 \cdot 10^7$ |
| Nb-94 | $2.03 \cdot 10^4$ | Cs-135 | $2.3 \cdot 10^6$ |

Тест на термоустойчивость

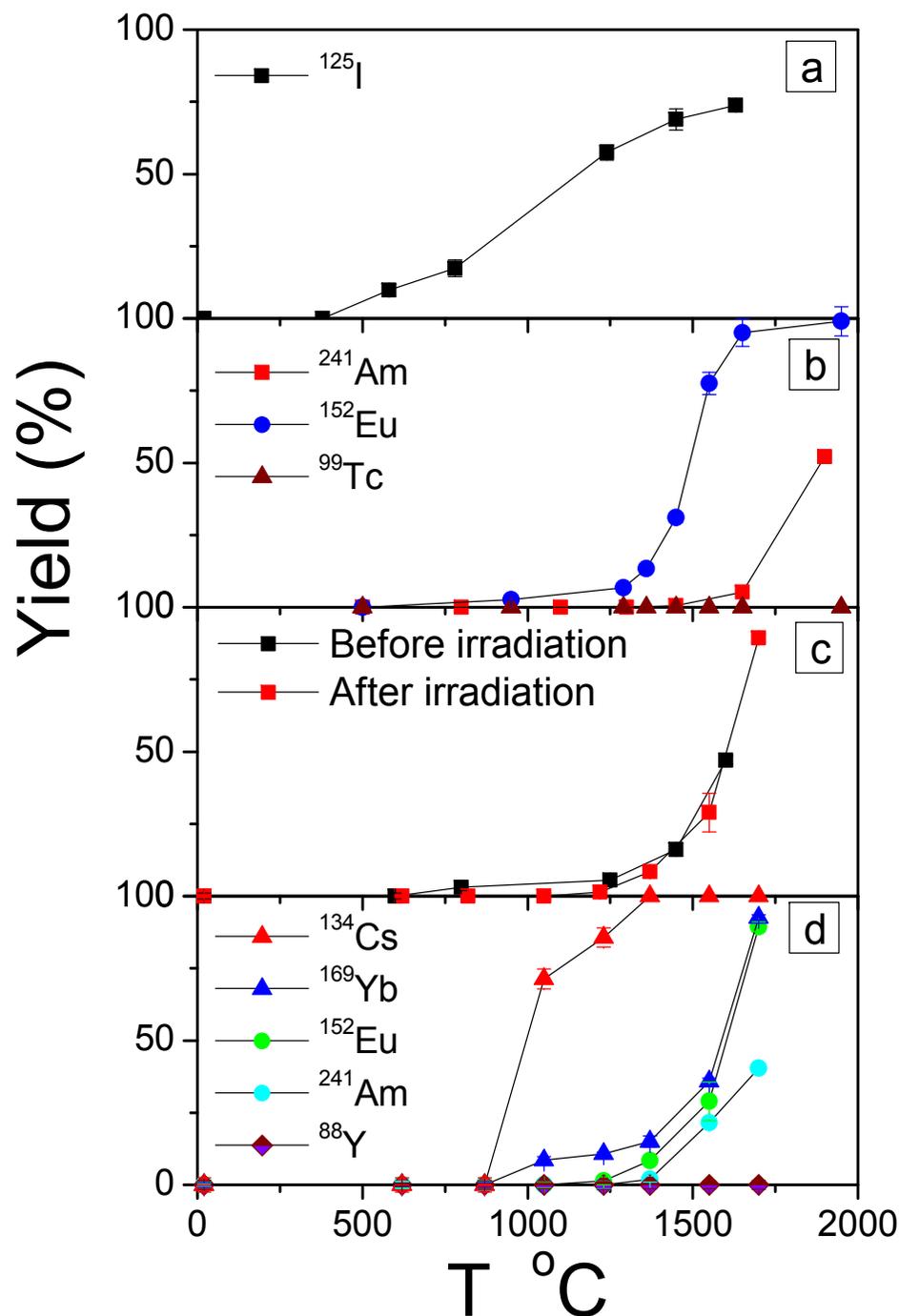
Температурная зависимость выделения из матрицы:

a - йода

b - Am, Eu, Tc

c – Eu, до и после облучения в реакторе ($I=10^{19}$ n)

d – Cs, Yb, Eu, Am, Y после облучения в реакторе ($I=10^{19}$ n)



Тест на выщелачивание (вымывание водой в течение длительного времени, от 60 до 900 суток)

$$R = A_i \cdot m / A_0 \times S \times t \quad (\text{г/см}^2 \cdot \text{сутки})$$

где: R – скорость выщелачивания, г/см²·сутки;

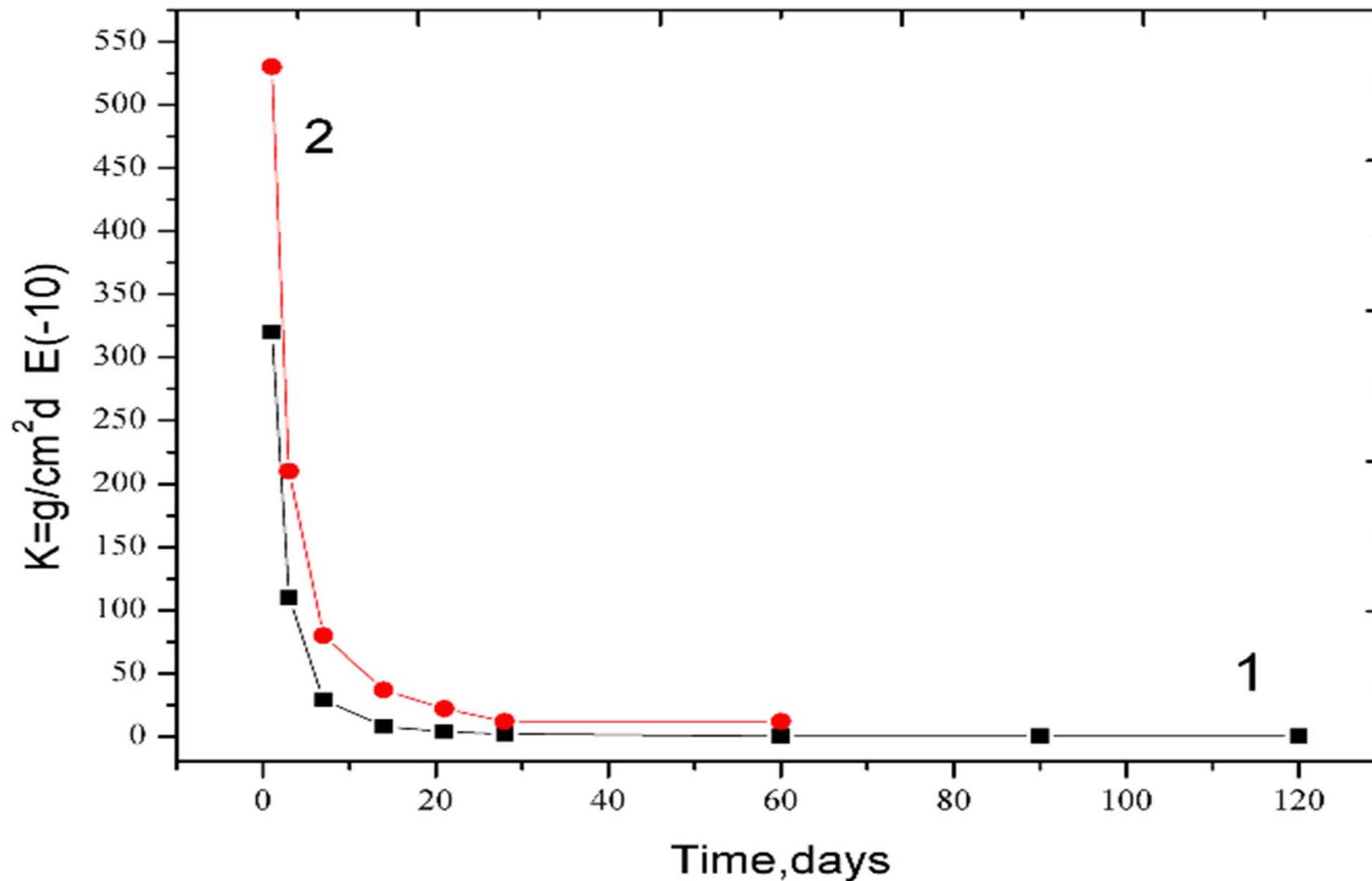
A_0 – активность радионуклида в образце;

A_i – активность радионуклида, перешедшего в водную фазу;

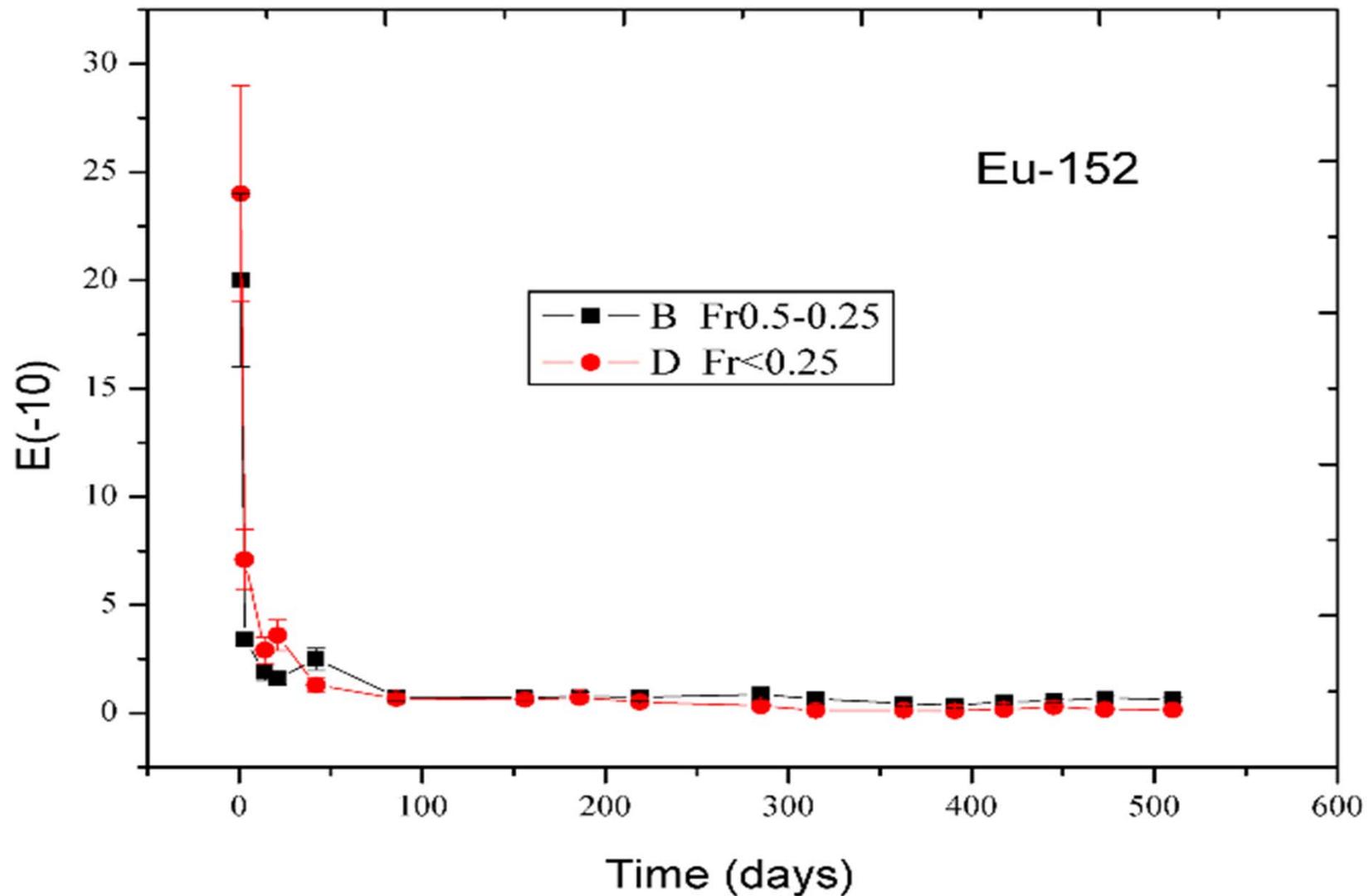
m – вес образца, г;

S – поверхность образца, см²;

t – время выщелачивания, сутки.



Скорость выщелачивания ($K = A_1/A_0 \cdot m(\text{г})/S(\text{см}^2) \cdot t(\text{сутки})$) Am-241 из углеродной матрицы до (1) и после (2) облучения



Скорость выщелачивания Eu-152 из порошка углеродной матрицы разной дисперсности.

Squares: fraction 0,25 - 0,5mm, cycles - \leq 0,25mm.

Подтверждение удержания на молекулярном уровне

| Nuclide | Chemical stability K=g/cm²·day | Thermostability up to T°C * | Radiation stability* |
|---|--|--|---------------------------------|
| Our results | | Dose 1· 10⁸ Gy | |
| ¹⁵² Eu | 2,8·10⁻¹¹ | > 1200 | no changes |
| ²⁴¹ Am | 2,1·10⁻¹¹ | > 1400 | no changes |
| ⁹⁹ Tc | 6,7·10⁻⁸ | > 1600 | not investigated |
| ¹²⁵ I | 6,1·10⁻⁷ | 500-550 | no changes |
| Standard demands(Russian standard,1998) | | | |
| ²³⁹ Pu | 1· 10⁻⁷ | ≥ 550 | ≥ 1· 10⁸ Gray |
| ⁹⁰ Sr | 1· 10⁻⁶ | ≥ 550 | |
| ¹³⁷ C | 1· 10⁻⁶ | ≥ 550 | |

*absence of the noticeable changes of the chemical content and structure

Способ Института высокомолекулярных соединений

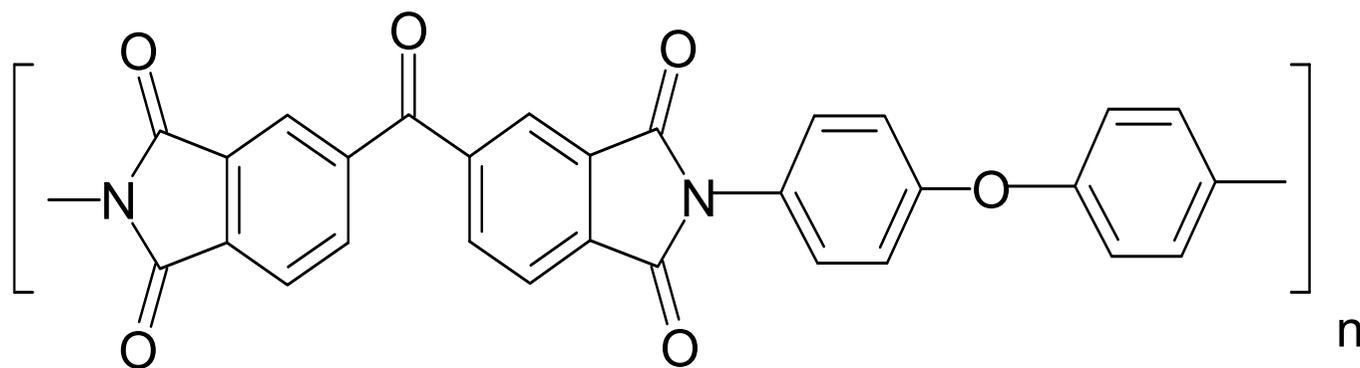
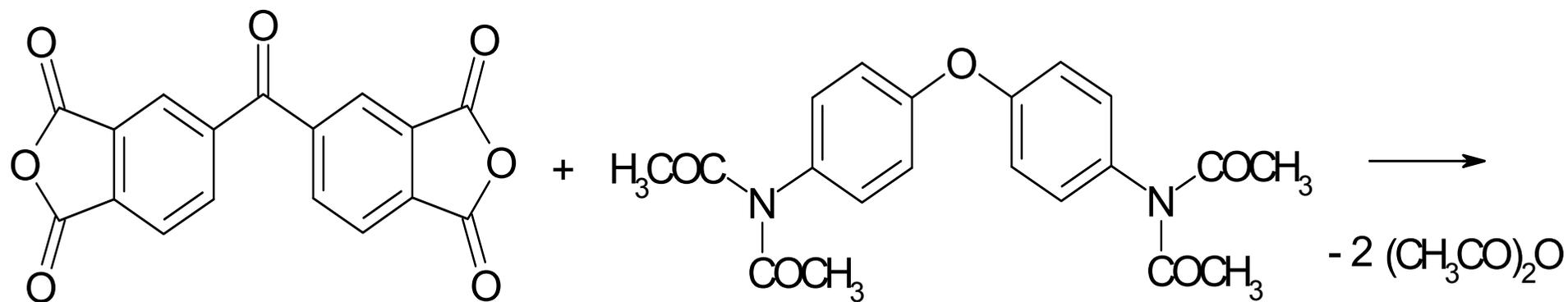
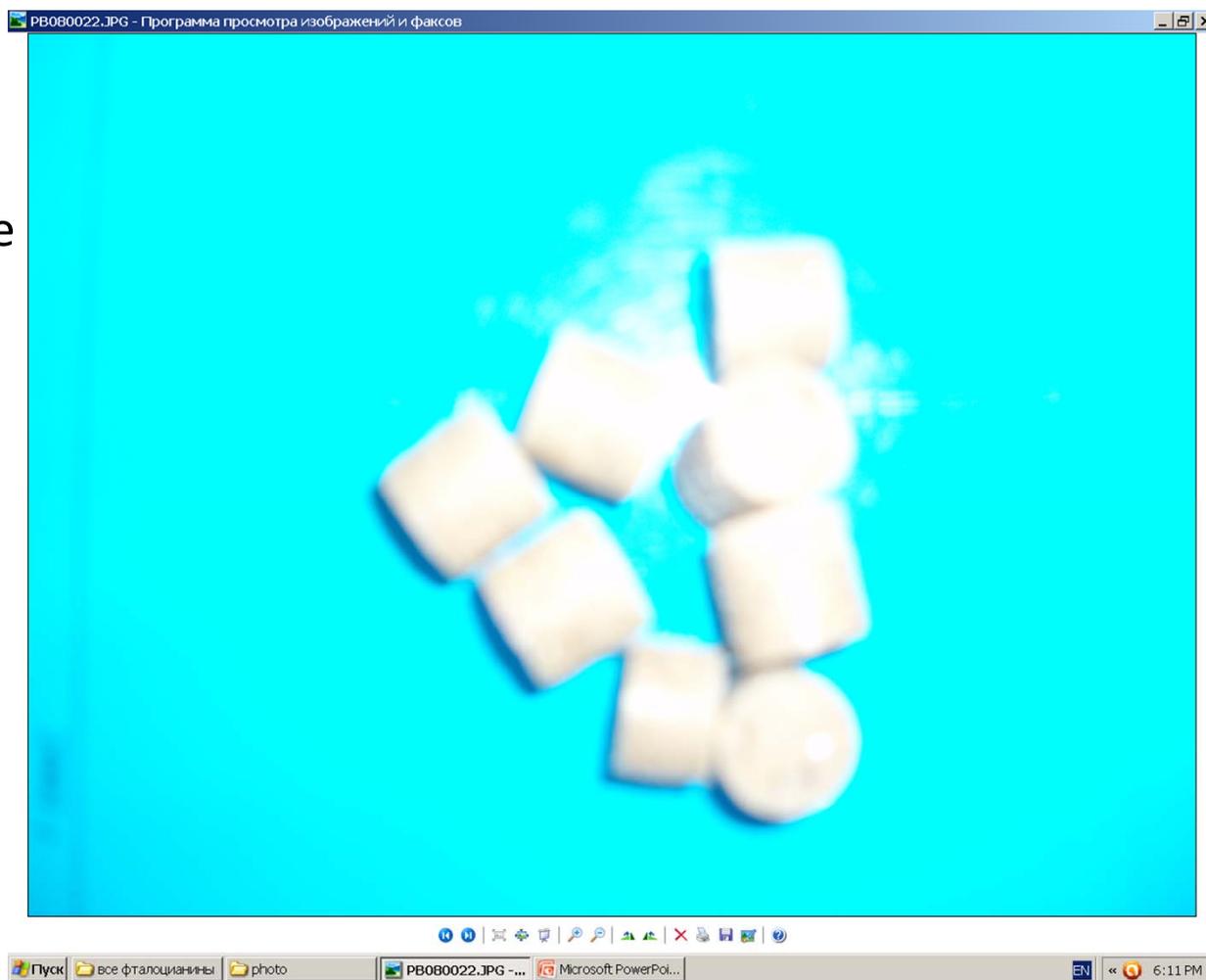


Схема технологии фиксации РЗЭ и актинидов из ОЯТ

1. Перевод РАО из ОЯТ (РЗЭ и актиниды) в сухие соли уксусной кислоты
2. Смешивание этих солей с фталонитрилом и прессование (фото)
3. Синтез и пиролиз
дифталоцианинов
4. Хранение и трансмутация или захоронение



Твэл'ы для высокотемпературного реактора.

Основные требования:

- 1. Устойчивость до температуры 1000 – 1200°C**
- 2. Радиационная устойчивость (отсутствие «распухания» и изменения состава)**
- 3. Отсутствие газовыделения**
- 4. И др. (плотность, теплопроводность и т.д.)**

Микротвелы

Основа: UO_2 , PuO_2 , ThO_2

Микросферы из окислов этих элементов диаметром от 0,1 до 1мм, покрытые двумя-тремя слоями углерода и карбида кремния:

1- слой пористого углерода толщиной 25-100микрон;

2- слой плотного углерода толщ. 20-50 микрон

3-слой карбида кремния(плотный, непроницаемый для газов)

d: 20-50 микрон

4- наружный слой плотного углерода

Получение:

1 –разложение ацетилена (1000-1500°C)

2 –разложение пропилена, метана или их смеси (1200-1500°C)

3- разложение метилтрихлорсилана (1400-1700°C)

Углеродная матрица MeCx (Me - U, Pu, Th)

Термическая устойчивость – не менее 1600°C;

Радиационно устойчива;

Скорость выщелачивания водой продуктов деления – на уровне 10^{-9} – 10^{-10} г/см²•сутки;

Замедлитель – на уровне графита;

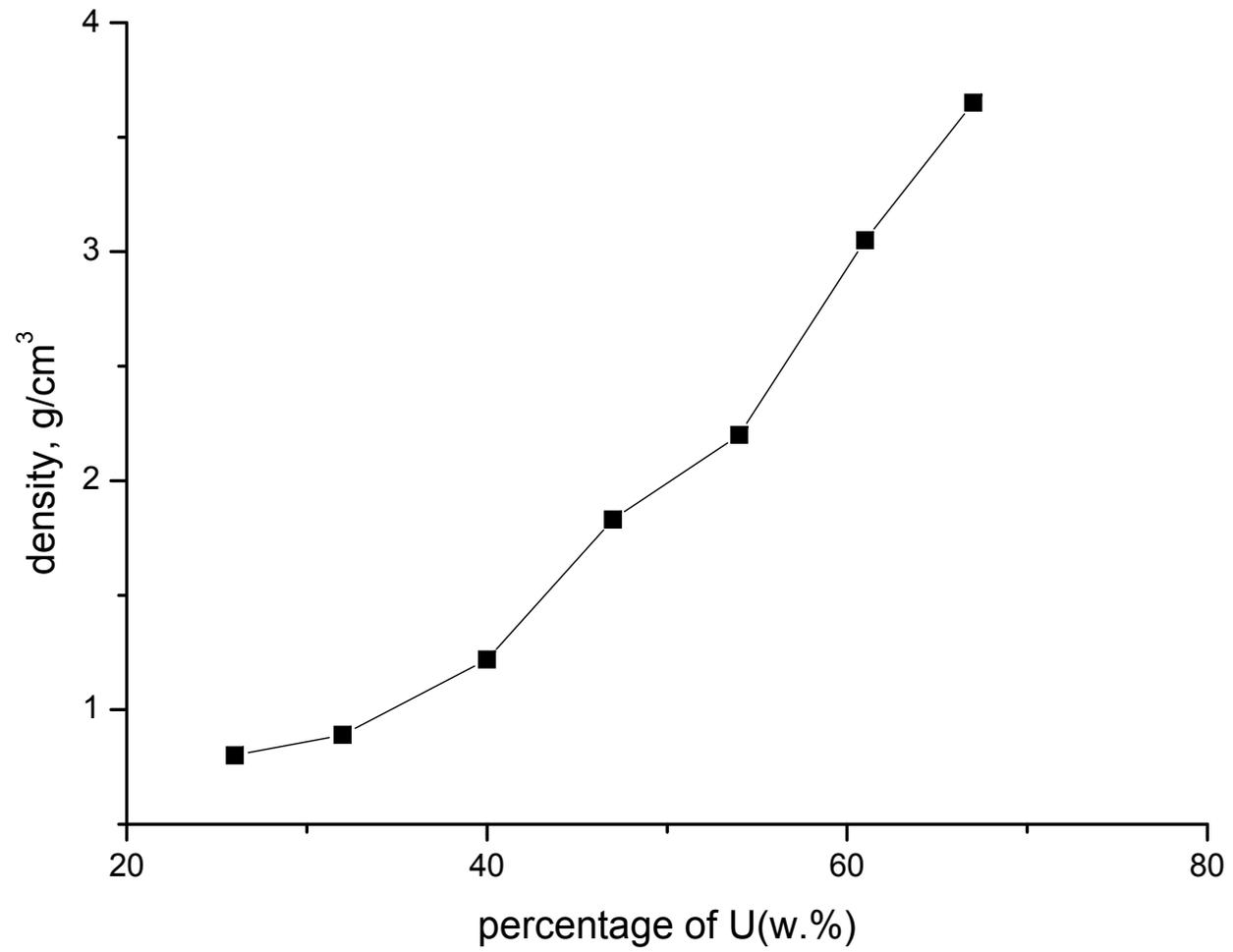
Плотность см. след слайд;

Газовыделение (Xe) – 1-2 % при 20С и не более 40 % при 1000С

Теплопроводность - ?

В качестве прогноза – отсутствие “swelling’a”

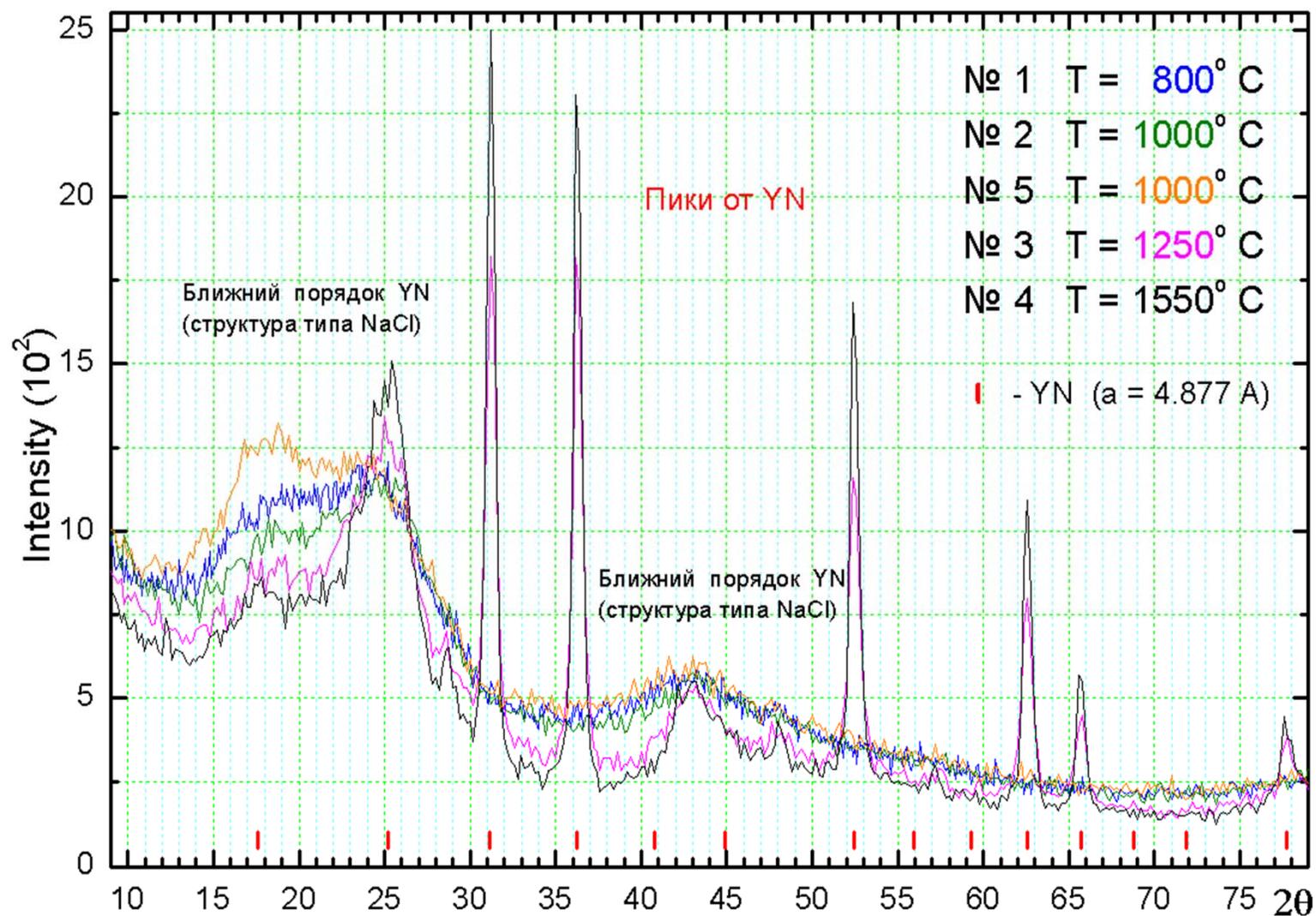
(распухания и растрескивания из-за выделения газов)



Структура металл-углеродных композитов

План работы

1. Природа изоляционных барьеров.
2. Валентное состояние атомов металла.
3. Микро и макроструктура углеродного каркаса в зависимости от температуры отжига.
4. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ НАГРЕВАНИИ И ОХЛАЖДЕНИИ МАТРИЦЫ



Рентгеновские спектры пиролизованного $R_{sc}Y$ после отжига в вакууме при разных температурах (Ю.П.Черненко). (оценка по ширине пика дает максимальную величину объёма кристаллита $\sim 10^6 (\text{Å}^3)$).

Спасибо за внимание