

γ 辐照-热顺序老化对改性钠基膨润土微观结构的影响

赵帅维 杨仲田 刘伟 李洪辉 安鸿翔 刘建琴 万蕾

(中核高放废物地质处置评价技术重点实验室 中国辐射防护研究院 太原 030006)

摘要 采用X射线衍射方法对经过 γ 辐照-热顺序老化的高庙子改性钠基膨润土微观结构变化进行了研究。结果显示:在本研究的实验条件范围内,不同累积剂量老化作用后样品的微观结构相近,不同温度老化作用相同时间后样品的微观结构也相近,表明累积剂量和老化温度对微观结构变化的影响较弱;再吸水试验表明,钠基膨润土衍射峰位置随热老化时间的变化主要是由蒙脱石所含结晶水层数随热老化时间的变化所引起,这种变化是可逆的。证明经过5000 kGy-230℃-8760 h老化后,高庙子改性钠基膨润土仍保持了吸水恢复能力。

关键词 γ 辐照-热顺序老化, X射线衍射, 改性钠基膨润土

中图分类号 TL99

缓冲材料是高放废物地质处置中的最后一道人工屏障,一般采用膨润土作为缓冲材料。在处置库近场条件下,膨润土将长期受到辐射和辐射衰变热的作用。国外一些研究显示^[1,2],辐射和辐射衰变热都会对膨润土的性能产生影响。膨润土作为处置设施中的主要工程屏障材料,其性能的稳定性对地下核废物处置的长期安全性是至关重要的,故需要研究在辐射和热作用条件下,膨润土性能的变化情况。

1 实验材料和方法

1.1 研究对象

内蒙古兴和县高庙子的改性钠基膨润土(以下简称钠基膨润土),该膨润土是从近地表矿床采取的钙基膨润土,精选、超音速粉碎制成粒度<200目的粉末,然后与碳酸钠溶液反应,经干燥、粉碎制成粒度<200目的白色状土样,其表观密度为 $0.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

1.2 实验仪器及其实验参数

1.2.1 实验仪器 丹东方圆仪器有限公司生产的DX-2700型X射线衍射分析仪。

1.2.2 测量参数 步进扫描,扫描步宽0.03,转动方式 θ s— θ d,采样时间1 s,扫描范围 5° — 60° ,管

电压35 kV,管电流25 mA。

1.2.3 仪器参数 靶材Cu, DS=SS= 1° , RS=0.2 mm, 石墨单色器。

1.3 实验方法

参照瑞典和芬兰的概念设计模型^[3],应控制处置区域内高放废物单元间的距离,使得其外包装容器外表面温度不超过 90°C ,按照相关文献的理论计算^[4],在处置库的热释放阶段,膨润土累积受照剂量不超过5000 kGy。据此,研究中膨润土辐照老化的最大累积剂量确定为5000 kGy。

从安全评价的角度,需要研究并预测膨润土在热释放阶段(因废物体的不同,为数百或数千年)的性能演变规律,由于实际经历的时间尺度太长,采用 90°C 下进行真实实验模拟是不可行的。Pusch等^[5]对MX80膨润土的研究指出,在 90°C 热老化温度短时间作用下,其性能和结构变化不明显。为了能在有限的时间尽快获得变化结果,参照国内外加速老化方法,确定本实验的热老化温度分别为 150°C 、 190°C 、 230°C 。以期通过高温短时间老化的结果,开发数学模式,预测其在低温长时间作用下的性能演化。

1.3.1 γ 辐照老化方法 将钠基膨润土放入特制的1 mm厚,内径10 cm,内高60 cm的铁皮卷筒焊制

第一作者:赵帅维,男,1985年8月出生,2013年7月毕业于中国辐射防护研究院获工学硕士学位,现为中国辐射防护研究院实习研究员

通讯作者:杨仲田, E-mail:ztyang@263.net

收稿日期:初稿 2013-03-21, 修回 2013-05-13

带螺纹密封盖的辐照筒,密封检漏,然后放入钴源房于室温下进行 γ 辐照老化,剂量率为1.7kGy/h。获得累积辐照剂量为1000kGy、3000kGy、5000kGy的3个样品。

1.3.2 高温热老化方法 选定三台烘箱,并将其温度分别设定为150℃、190℃、230℃,将钠基膨润土装入500 mL耐温可密封聚四氟乙烯瓶内,然后放入烘箱内热老化。

1.3.3 γ 辐照-热顺序老化方法 将经过 γ 辐照的钠基膨润土,按热老化的实验方案在不同温度下老化。老化时间一年,每隔2个月从聚四氟乙烯瓶内取样一次,取样后将聚四氟乙烯瓶密封并放回对应烘箱内继续热老化,取样6次,共取得54个样品。

2 结果和讨论

蒙脱石是膨润土的主要成分并主导着膨润土的物化行为,本实验通过分析蒙脱石来研究 γ 辐照-热顺序老化对改性钠基膨润土的影响。蒙脱石常以(001)晶面的衍射峰为X射线衍射图上的特征峰,本实验得出该钠基膨润土蒙脱石特征峰的 d 值为 $12.5\times 10^{-1}\text{nm}$,如图1所示。

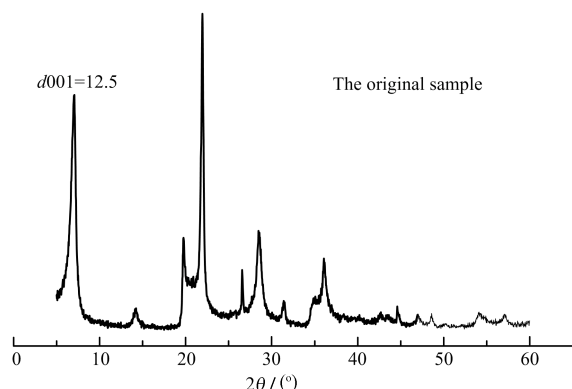


图1 钠基膨润土的X射线衍射图谱
Fig.1 XRD spectra of Na-bentonite

2.1 同温度老化相同时间不同累积剂量样品分析

从图2—图5可以看出,同温度老化相同时间,不同累积剂量样品的X射线衍射图谱的蒙脱石吸收峰峰型基本一致, d_{001} 值基本相同,变化不大。随着累积剂量的增加(1000kGy、3000kGy、5000kGy)150℃老化2个月 d_{001} 值分别为11.88、11.74、11.57,190℃老化6个月 d_{001} 值分别为12.19、12.30、12.13,190℃老化10个月 d_{001} 值分别为9.74、9.63、9.64,230℃老化12个月 d_{001} 值分别为9.60、9.62、9.63。 d_{001} 值的变化与累积剂量的变化并无对应关系。其

它同温度老化相同时间不同累积剂量的样品也表现出一致现象。通过上述分析,可以得出在本实验条件下,累积剂量效应较弱。

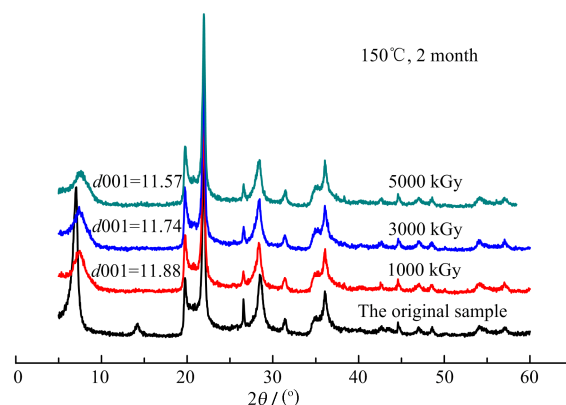


图2 150℃下热老化2个月不同累积剂量样品X射线衍射图

Fig.2 XRD spectra of Na-bentonite with different cumulative doses after heating 2 month at 150℃

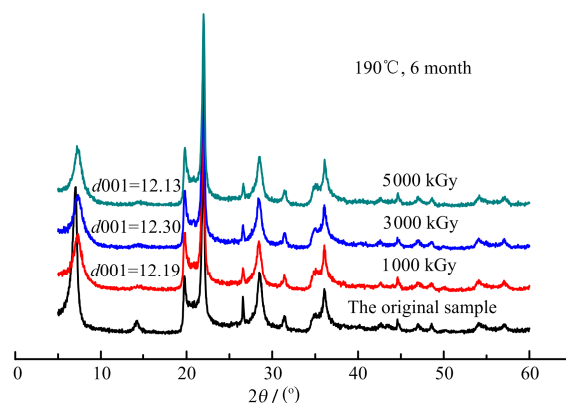


图3 190℃下热老化6个月不同累积剂量样品X射线衍射图

Fig.3 XRD spectra of Na-bentonite with different cumulative doses after heating 6 month at 190℃

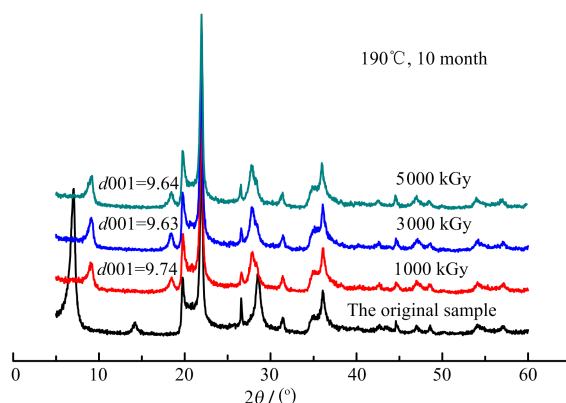


图4 190℃下热老化10个月不同累积剂量样品X射线衍射图

Fig.4 XRD spectra of Na-bentonite with different cumulative doses after heating 10 month at 190℃

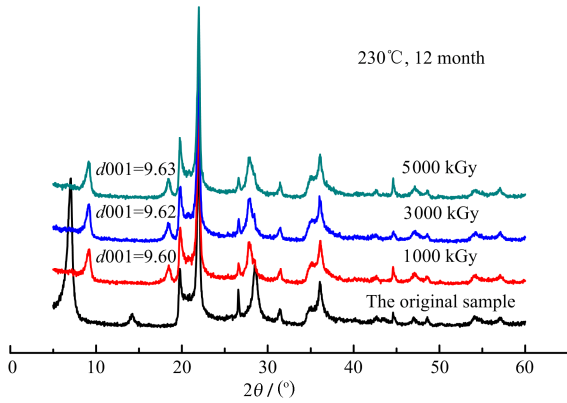


图 5 230℃下热老化 12 个月不同累积剂量样品 X 射线衍射图

Fig.5 XRD spectra of Na-bentonite with different cumulative doses after heating 12 month at 230℃

2.2 同累积剂量不同温度老化相同时间样品分析

从图 6—图 9 可以看出, 同累积剂量老化相同时间, 不同老化温度样品的 X 射线衍射图谱的蒙脱石吸收峰峰型基本一致, d_{001} 值基本相同, 变化不大。随着加热温度的升高 (150℃、190℃、230℃) 1000 kGy 老化 4 个月 d_{001} 值分别为 11.89、11.92、12.04, 3000 kGy 老化 4 个月 d_{001} 值分别为 11.84、11.67、11.97, 5000 kGy 老化 10 个月 d_{001} 值分别为 9.62、9.74、9.67, 3 000 kGy 老化 12 个月 d_{001} 值分别为 9.61、9.60、9.61。 d_{001} 值的变化与老化温度的变化并无对应关系。其它同累积剂量同老化时间不同老化温度样品也表现出一致现象。通过上述分析, 可以得出在本实验条件下, 温度效应较弱。

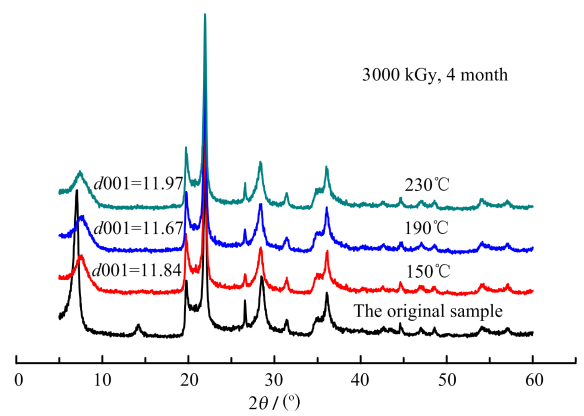


图 7 累积剂量 3 000 kGy 不同温度下热老化 4 个月样品 X 射线衍射图

Fig.7 XRD spectra of Na-bentonite with accumulative dose of 3 000 kGy after heating 4 month at different temperature

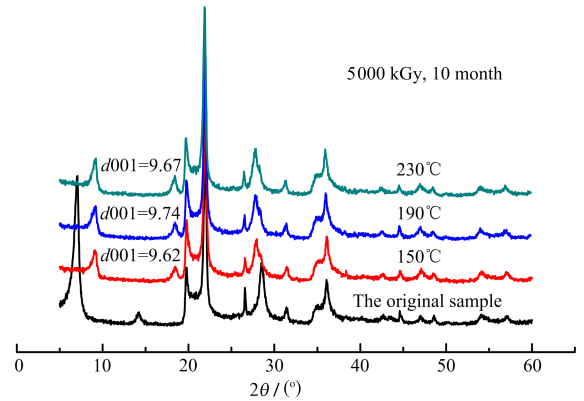


图 8 累积剂量 5 000 kGy 不同温度下热老化 10 个月样品 X 射线衍射图

Fig.8 XRD spectra of Na-bentonite with accumulative dose of 5 000 kGy after heating 10 month at different temperature

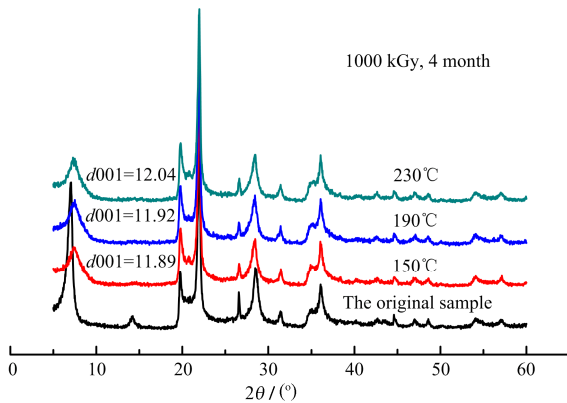


图 6 累积剂量 1 000 kGy 不同温度下热老化 4 个月样品 X 射线衍射图

Fig.6 XRD spectra of Na-bentonite with accumulative dose of 1 000 kGy after heating 4 month at different temperature

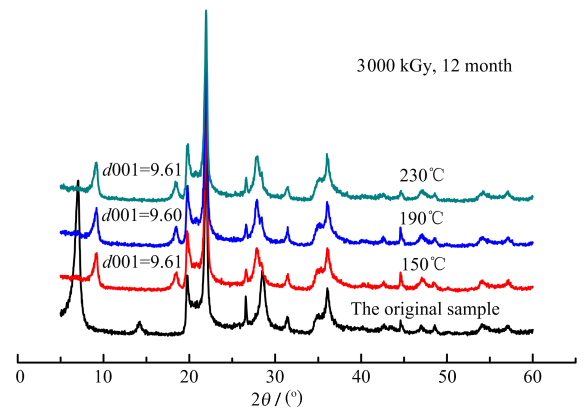


图 9 累积剂量 3 000 kGy 不同温度下热老化 12 个月样品 X 射线衍射图

Fig.9 XRD spectra of Na-bentonite with accumulative dose of 3 000 kGy after heating 12 month at different temperature

2.3 同累积剂量同温度老化不同时间样品分析

累积剂量 5 000 kGy 样品在 230℃ 温度下老化 2 个月、4 个月、6 个月、8 个月、10 个月、12 个月的 X 射线衍射图谱如图 10 所示, 其衍射角和层间距列于表 1。从图 10 中可以看出, 蒙脱石吸收峰随老化时间变化明显。但随老化时间的增加, 蒙脱石吸收峰并不是逐步变化。

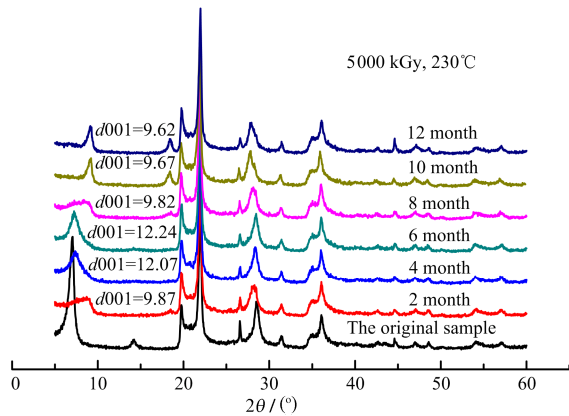


图 10 累积剂量 5 000 kGy、230℃ 下热老化不同时间样品 X 射线衍射图
Fig.10 XRD spectra of Na-bentonite with cumulative dose of 5 000 kGy after heating different time at 230℃

表 1 累积剂量 5 000 kGy、230℃ 下热老化不同时间样品定量分析表
Table 1 The results of quantitative analysis of Na-bentonite with cumulative dose of 5 000 kGy after heating different time at 230℃

序号 No.	时间/month Time condition	$2\theta / (^{\circ})$	d / nm
0	—	7.052	12.5255
1	2	8.949	9.8732
2	4	7.318	12.0698
3	6	7.217	12.2394
4	8	8.996	9.8217
5	10	9.137	9.6710
6	12	9.187	9.6186

研究显示, 蒙脱石典型特征峰晶面间距与层间结晶水层数存在对应关系, 如表 2 所示^[6]。实验中得出钠基膨润土蒙脱石特征峰的 d 值为 $12.5 \times 10^{-1} \text{nm}$, 说明本实验所研究的膨润土含一层结晶水。4 月、6 月样品 d 值与初始钠基膨润土接近, 说明此时样品含有一层结晶水。10 月、12 月样品 d 值接近 $9.6 \times 10^{-1} \text{nm}$, 说明此时样品层间结晶水基本脱去。2 月、8 月则处于这 2 种变化之间。

表 2 蒙脱石典型特征峰与层间结晶水层数的对应关系
Table 2 The relationship between the interplanar spacing(d) and the number of crystal water

结晶水层数 Number of crystal water	0	1	2	3	4
晶面间距/ 10^{-1}nm Interplanar spacing(d)	9.6	12.5	15.5	18.5	20.5

通过分析表 1 的定量数据并结合表 2 关于蒙脱石典型特征峰(晶面间距 d 值)与层间结晶水层数的关系, 得出本实验条件下蒙脱石变化程度随热老化时间的排序为 6 月<4 月<2 月<8 月<10 月<12 月。其它同累积剂量同老化温度样品也观察到一致的现象。

2.4 辐射-热顺序老化样品再吸湿后样品分析

将经过辐照-热顺序老化的样品放入恒温恒湿箱中再吸湿, 随后对样品进行了含水率测定和衍射分析。结果如图 11 和表 3。

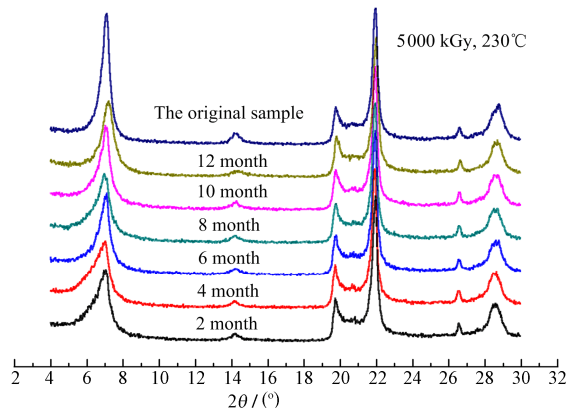


图 11 累积剂量 5 000 kGy、230℃ 下热老化不同时间的样品吸水 10 min X 射线衍射图
Fig.11 XRD spectra of Na-bentonite with cumulative dose of 5 000 kGy after heating different time at 230℃ (Water absorption for 10 minutes)

表 3 累积剂量 5 000 kGy、230℃ 下热老化不同时间的样品吸水 10 min 定量分析表
Table 3 The results of quantitative analysis of Na-bentonite with cumulative dose of 5 000 kGy after heating different time at 230℃(Water absorption for 10 minutes)

序号 No.	时间/month Time condition	$2\theta / (^{\circ})$	d / nm	含水量/% Water content
0	—	7.052	12.5255	8.43
1	2	7.060	12.5105	9.75
2	4	7.029	12.5662	9.46
3	6	7.089	12.4599	9.41
4	8	6.970	12.6723	9.89
5	10	7.032	12.5610	9.21
6	12	7.210	12.2513	9.76

图 11 为累积剂量 5 000 kGy 在 230℃ 下热老化不同时间的样品吸水 10 min 后其 X 射线衍射图谱, 从图 11 中可以看出, 热老化不同时间的样品吸水后其蒙脱石特征峰恢复至与钠基原土相近, 结合表 3 中数据, 实验样品在吸水 10 min 后, 其含水率与钠基原土含水率相近, 最大偏差为 1.46%, 蒙脱石特征峰衍射角和层间距也与钠基原土的相接近, 各实验样品蒙脱石特征峰的衍射角和层间距相差很小, 可得出在本实验条件下, 时间效应也较弱, 实验样品的 X 射线衍射图谱随老化时间的变化主要是由样品所含的结晶水发生变化所引起, 这种变化是可逆的。

在实验样品的 XRD 衍射图谱分析中, 样品的层间结晶水含量对 d_{001} 峰峰型变化影响较大。实验的每次取样过程中, 未考虑对各样品含水率变化进行控制, 则在老化过程中, 样品的层间结晶水有可能在取样过程中溢出样品瓶, 样品保存过程也可能再吸水, 使得样品所含的层间结晶水发生变化, 因而随着老化时间的增加, 蒙脱石吸收峰并未呈现逐步的变化。通过对本次实验分析总结, 建议通过实验确定钠基膨润土含水率变化与钠基膨润土中蒙脱石变化的对应关系; 研究辐射与温度对钠基膨润土影响的实验中, 应在实验设计与实验过程中对影响样品含水率的因素进行控制, 使实验样品含水率保持一致。

3 结论

(1) 用 X 射线衍射方法对 γ 辐照-热顺序老化的钠基膨润土微观结构研究显示, 在本研究的实验

条件下, 累积辐照剂量、老化温度对微观结构变化的影响较弱。(2) 钠基膨润土衍射峰位置随热老化时间的变化主要是由蒙脱石所含结晶水层数随热老化时间的变化引起, 且这种变化是可逆的。(3) 经过 5 000 kGy-230℃-8760 h 老化后, 高庙子改性钠基膨润土仍保持了吸水恢复能力。

参考文献

- 1 Allard T, Calas G. Radition effect on clay mineral properties [J]. Appl Clay Sci, 2009, 2(43): 143-149
- 2 Wersin P, Johnson L H, McKinley I G. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100℃: A critical review [J]. Phys Chem Earth, 2007, 8-14(32): 780-788
- 3 Sversk A B. Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar-a first evaluation [R]. SKB Technical report, 2006: 29-31
- 4 Lundgren K. Final disposal of fuel-electron radiation outside copper canister [R]. SKB Technical Report, 2004: 102-104
- 5 Pusch R, Karnland O, Lajudie A, *et al.* MX-80 clay exposed to high temperatures and gamma radiation [R]. SKB Technical Report, 1993: 9-11
- 6 罗太安, 刘晓东. 广丰膨润土矿物组成及其特征研究[J]. 化工矿物与加工, 2004, 33(10): 16-18
LUO Taian, LIU Xiaodong. The mineral composition and its characteristics of Guang Feng bentonite [J]. Ind Miner Process, 2004, 33(10): 16-18

Influences of γ -rays irradiation-thermal sequential aging on the microstructure of modified sodium bentonite

ZHAO Shuaiwei YANG Zhongtian LIU Wei LI Honghui AN Hongxiang LIU Jianqin WAN Lei

(CNNC Key Laboratory on Geological Disposal of High-level Radioactive Waste;

China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT The microstructure changes of modified sodium bentonite from Gaomiaozi after gamma rays irradiation-thermal sequential aging were studied using X rays diffractometer. The results showed that the microstructure of modified sodium bentonite with different cumulative doses had little change under the experimental conditions in this study, and the same results were obtained in the case of modified sodium bentonite after aging the same time at different temperatures. The results also indicated that the cumulative dose and the aging temperature had no significant effects on the microstructure change of modified sodium bentonite. The water absorption experiment showed that the changes of the position of the diffraction peak of modified sodium bentonite with aging time were mostly dependent on the changes of the number of crystal water of montmorillonite with aging time. Furthermore, it was found that the changes were reversible. The modified sodium bentonite from Gaomiaozi could maintain its ability of water absorption unchangeable after 5 000 kGy γ -rays irradiation and thermal aging for 8760 h at 230℃.

KEYWORDS γ -rays irradiation-thermal sequential aging, X rays diffractometer, Modified sodium bentonite

CLC TL99