DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-34-43 УДК 614.876, 621.039.736

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА СВОЙСТВА МОДЕЛЬНОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ОДЦ ГХК

А. С. Алой[1], Н. Ф. Карпович[1], Н. В. Ковалев[1], А. М. Прокошин[1], Т. И. Кольцова[1], Ю. Л. Крецер[1], П. В. Сластихина[1], Е. В. Мальчукова[2], В. С. Левицкий[2], В. Н. Ломасов[3]

[1]АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», Санкт-Петербург

[2]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, НТК «Ядерная физика», Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 22 марта 2023 г.

Представлены результаты исследования влияния внешнего облучения электронами на свойства и структуру модельного боросиликатного стекла (БСС) опытно-демонстрационного центра горно-химического комбината по переработке ОЯТ (ОДЦ ГХК). Показано, что при дозовой нагрузке 10^8, 10^9 и 10^{10} Гр структурные параметры, аморфность, плотность, микротвердость по Виккерсу БСС сохраняются без изменений. Методами СЭМ/РСМА определено, что после облучения в поверхностном слое образцов происходит снижение содержания натрия при всех значениях поглощенной дозы на глубину до 5 мкм. Наиболее значительное уменьшение его количества детектировано при дозе 10^{10} Гр. В результате из-за модификации химического состава на поверхности этих же образцов возникли микротрещины. Водоустойчивость стекла после дозовых нагрузок 10^8 и 10^9 Гр по сравнению с необлученными образцами не изменилась, а при 10^{10} Гр уменьшилась, что, вероятно, обусловлено увеличением их истинной поверхности, находящейся в контакте с водой, из-за большого числа микротрещин.

Ключевые слова: *боросиликатное стекло, радиационная стойкость, облучение электронами, поглощенная доза, структура, гидролитическая устойчивость, радиоактивные отходы.*

Введение

В работах по изучению радиационной устойчивости боросиликатных стекол (БСС), применяемых для отверждения высокоактивных радиоактивных отходов, широко используются методы облучения ускоренными электронами [1], [2]. Это обусловлено присутствием в нем изотопов ^{90}Sr и ^{137}Cs, бета-распад которых оказывает основное воздействие на структуру и свойства стекломатрицы в течение первых сотен лет.

Из ряда публикаций известно, что химический состав БСС значительно влияет на степень изменения его основных свойств под действием ионизирующего излучения, включая структурные трансформации и химическую устойчивость. Полищелочной эффект [3], [4], присутствие переходных металлов (ПМ), таких как железо и марганец [5], [6], или редкоземельных металлов (РЗМ) [7]—[9] в БСС может существенно уменьшать или полностью исключать негативное влияние высоких дозовых нагрузок. Например, в ходе облучения электронами до дозы $4{,}6 \cdot 10^9$ Гр [10] сложного по составу модельного французского стекла SON68 с отходами были зафиксированы только незначительные отклонения от базовых характеристик [10].

Близкие по значению дозовые нагрузки, (2—3)·10^9 Гр, нами ранее были эмулированы для БСС базового состава ОДЦ ГХК в потоке ускоренных протонов на циклотроне МГЦ-20 [11]. Исследование свойств облученных образцов показало, что модельное многокомпонентное стекло практически сохранило свои основные характеристики (гомогенность, плотность, структуру и гидролитическую устойчивость) под воздействием доз более 10^9 Гр.

Цель данной работы — изучение влияния облучения ускоренными электронами на структуру и свойства аналогичного по составу БСС для сравнения результатов при двух вариантах эмулирования дозовых нагрузок вплоть до величины 10^{10} Гр.

Экспериментальная часть

Обоснование условий облучения

Во многих работах ([12], [13]) радиационная устойчивость БСС изучалась с помощью облучения на ускорителях типа Ван де Граафа с энергией электронов 2,5 МэВ, однако в теории оптимальная энергия для этой цели должна составлять $E_e \approx 1$ МэВ.

Для оценки эффективности радиационного воздействия электронов с более низкой энергией (1 МэВ), с учетом радиационных и ионизационных потерь при прохождении их через БСС, было проведено математическое моделирование с использованием программного средства PHITS [14], [15].

На рис. 1а приведено визуальное представление модельного расчета облучения образца БСС ($\rho = 2{,}81$ г/см^3) толщиной 1 мм электронами с энергией 1 МэВ, а на рис. 1б — изменение мощности поглощенной дозы по толщине образца и подложки.

Математическое моделирование показало, что при энергии 1 МэВ основные энергетические потери происходят внутри исследуемого образца, благодаря чему дозовая нагрузка распределяется однородно в его объеме, тогда как при энергии 2,5 МэВ электроны не успевают замедляться в нем и основные энергетические потери происходят в подложке (рис. 1).

В результате для генерации пучка ускоренных электронов был выбран резонансный трансформатор электронов РТЭ-1В, который по своим характеристикам обеспечивал максимальную энергию электронов 1 МэВ при плотности тока 21,7 мкА/см^2.

Облучаемые образцы размещались в камере в атмосфере азота. Для предотвращения перегрева в процессе облучения, она охлаждалась проточной водой, температура контролировалась с помощью термопары и не превышала 30 °С. Дозовые нагрузки в 10^8, 10^9 и 10^{10} Гр задавались временем облучения, которое составляло 18, 180 и 1 800 минут соответственно.

Подготовка образцов

Для исследования использовали БСС, брутто-состав которого в виде оксидов приведен в табл. 1 [16].

Для синтеза стекла использовали оксиды и нитраты марки «хч». Необходимую навеску реактивов тщательно перетирали в течение 0,5 ч, кальцинировали 2 ч при температуре 750 °С. Варку стекла производили в печи СНОЛ 12/12 в атмосферных условиях при температуре (1150 ± 10) °С, после выдержки 2 ч расплав стекла

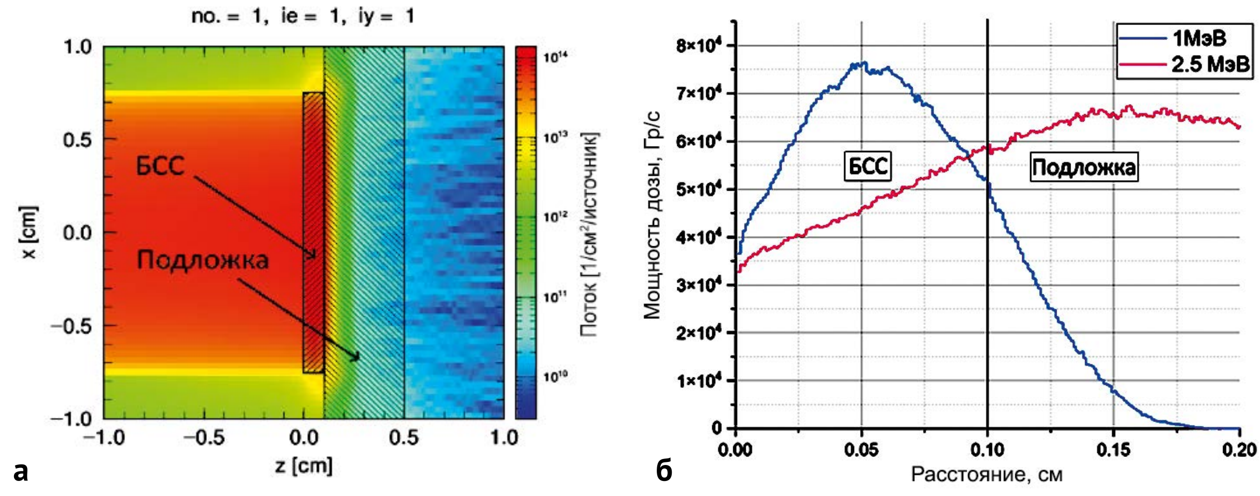

Рис. 1. Визуальное представление модельного облучения электронами с энергией 1 МэВ образца БСС (а) и изменение расчетной мощности поглощенной дозы по толщине образца и подложки (б)

Таблица 1. Состав стекла, масс.%

Компоненты БСС	Масс.%
SiO_2	45,60
B_2O_3	14,40
Al_2O_3	2,40
Оксиды щелочных металлов	18,20
Оксиды щелочноземельных металлов	4,56
Оксиды редкоземельных металлов	9,10
Оксиды переходных металлов	5,74
Итого	100,00

выливали в нагретую до 500 °С разборную цилиндрическую изложницу диаметром 15 мм. Стекло отжигали при 500 °С в течение 4 ч, после чего оно остывало до комнатной температуры естественным путем.

Образцы для облучения, с учетом вышеприведенных результатов моделирования, изготавливали в виде дисков толщиной (1,0 ± 0,1) мм. Одну сторону диска полировали. Воздействию подвергали 3 серии образцов, по три образца в каждой, до достижения поглощенной дозы — 10^8, 10^9 и 10^{10} Гр.

Методы анализа и оборудование

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра D2 PHASER фирмы BRUKER с $Cu_{K\alpha}$-излучением. Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon, Japan), оснащенного конфокальным микроскопом, решеткой 600 vis, оптимизированной для видимого диапазона спектра, и CCD-детектором, охлаждаемым жидким азотом. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника лазера Nd:YAG (длина волны 532 нм). Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром ~1—2 мкм при помощи объектива с увеличением ×100 (Olympus, NA = 0,9, Japan). Мощность пучка, падающая на образец, поддерживалась на уровне 6 мВт. Спектры комбинационного рассеяния света были получены вдали от пороков стекла как при фокусировке на его поверхности, так и в объеме. Обработку данных проводили с использованием программного обеспечения OPUS.

Определение плотности стекол осуществляли методом гидростатического взвешивания. Взвешивание образцов проводилось на аналитических весах OHAUS Explorer E 12140. Точность взвешивания составляет ± 0,0005 г [17].

Микротвердость по Виккерсу (H_v) определяли с помощью прибора фирмы Tinius Olsen с цифровым индикатором FH-006 при нагрузке 0,98 Н (0,1 кгс) в течение 10 с. Измерения производили по методике ГОСТ [18]. Средние значения микротвердости определяли минимально по 10 отпечаткам.

Морфологию поверхности и количественный элементный состав стекол исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью электронного микроскопа MIRA3 XM фирмы TESCAN со спектрометром для микроанализа Ultim-MAX 40 производства OXFORD INSTRUM. Для определения содержания натрия в поверхностных слоях после облучения микроанализ проводили при трех ускоряющих напряжениях 5, 10 и 20 кВ, что позволило получить данные о составе стекол на разных расстояниях от поверхности.

Водоустойчивость образцов изучали при температуре (90 ± 3) °С в соответствии с методикой ГОСТа [19]. Растворы после контакта с образцами стекла анализировали для определения элементов B, Si, Na, Cs, Sr методом ICP-OES с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant 9000 Elite (Analytik Jena, Германия). Минимальные определяемые концентрации элементов Na, Si, B, Sr и Cs составляли 10 мкг/дм³. Относительная погрешность этих результатов в зависимости от их диапазона составляет (3—30) % с воспроизводимостью аналитического сигнала $S_r \leq 0{,}05$. Данный разброс значений погрешности связан с малыми концентрациями элементов в контактных растворах, на уровне предела обнаружения, которые наблюдаются вначале выдержки образцов. По результатам анализов с учетом геометрической поверхности образцов рассчитывали значения скоростей выщелачивания каждого элемента.

Результаты и обсуждение

Исследование структурных трансформаций

На спектрах РФА образцов до и после облучения с разной поглощенной дозой (рис. 2)

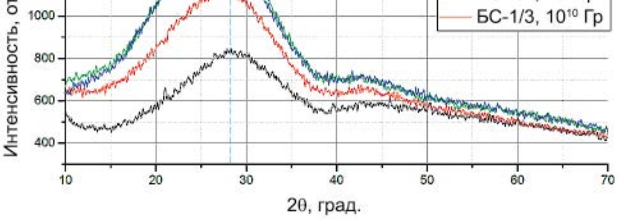

Рис. 2. Дифрактограммы образцов до и после облучения

отсутствуют рефлексы, характерные для кристаллических фаз.

На рис. 2 проведена вертикальная пунктирная линия через максимум диффузионного пика на дифрактограмме исходного образца, тогда как для облученных образцов происходит смещение максимумов в сторону меньших углов примерно на 2 ° относительно исходного, при этом их общий вид характеризует аморфное состояние всех исследованных стекол.

При облучении на циклотроне протонами БСС аналогичного состава уже при дозе $1{,}41 \cdot 10^9$ Гр на дифрактограммах наблюдалось образование второго диффузионного максимума, что, возможно, связано с процессом более глубоких структурных модификаций аморфной сетки стекла под действием ускоренных протонов [11].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) исходного и облученных образцов, измеренные в диапазоне 200—1600 см$^{-1}$, имеют схожий общий вид (рис. 3). Это подтверждает отсутствие образования каких-либо вторичных фаз (кристаллических или аморфных) при увеличении дозовой нагрузки, что согласуется со спектрами модельного французского стекла SON68 после альфа-облучения с разной поглощенной дозой [10].

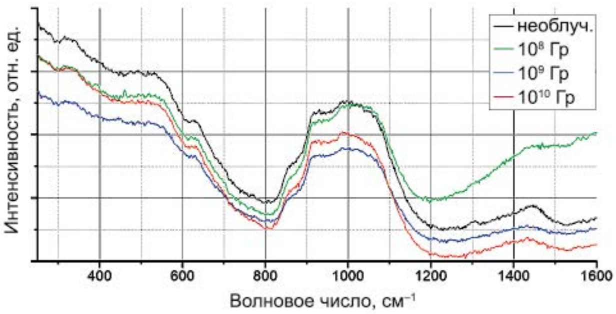

Рис. 3. КР-спектры образцов до и после набора соответствующей дозы

Интенсивная широкая полоса в области 400—600 см$^{-1}$ приписывается деформационным колебаниям связи Si–O–Si [20]. Слабый пик при 630 см$^{-1}$ может быть отнесен к четырехчленным кольцам связанных между собой пар Si_2O_7 и B_2O_7, подобно наблюдаемым в структуре данбурита [21]. Частотный диапазон 900—1200 см$^{-1}$ соответствует симметричным валентным колебаниям концевых групп кремний-кислородных тетраэдров SiO_4 (так называемый параметр Q^n, где n — число мостиковых атомов кислорода) [22]. В спектрах КР исследованных стекол полосы около 1100 и 990 см$^{-1}$ связываются с Q^3 и Q^2 соответственно. Плечо около 920 см$^{-1}$ возникает из-за валентных колебаний связи B–O–Si (925 см$^{-1}$), в то время как при 850 см$^{-1}$ оно связывается с колебаниями связи Si–O–Si и отождествляется с Q^1 параметром [23]. Широкая полоса около 1440 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи B–O [24]. Следует отметить, что соотношение Q^2/Q^3 остается постоянным для исходного и облученных образцов и не меняется с увеличением дозовой нагрузки. Полоса, которая могла бы свидетельствовать об образовании молекулярного O_2 (1550—1560 см$^{-1}$), отсутствует (рис. 3).

Неизменность положений максимумов и их интенсивностей на спектрах КР до и после облучения электронами позволяет предположить, что структура исследуемой стеклянной матрицы при наборе дозы 10^{10} Гр при этом не претерпевает изменений и остается идентичной структуре исходного стекла.

Однако на поверхности образцов после облучения присутствуют микротрещины, количество которых от единичных при дозах 10^8 и 10^9 Гр возрастает многократно после достижения 10^{10} Гр (рис. 4).

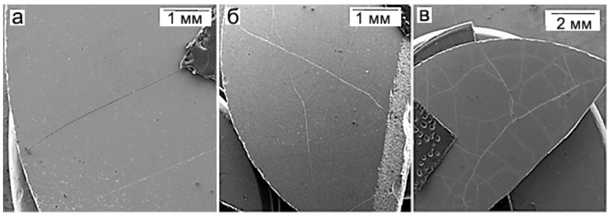

Рис. 4. СЭМ-изображения облученных образцов 10^8 (а), 10^9 (б) и 10^{10} Гр (в)

Для выяснения причины таких изменений был проведен прецизионный РСМА на содержание натрия в поверхности образцов, о миграции которого под действием облучения электронами сообщалось во многих работах [1]—[10].

Результаты этого анализа на глубину до 5 мкм исходного и облученных образцов, представленные в табл. 2, показывают, что с увеличением поглощенной дозы происходит постепенное уменьшение содержания натрия.

Таблица 2. Количество Na (атом.%) по результатам РСМА в приповерхностных слоях до и после облучения

Глубина анализа, мкм	Доза, Гр			
	Исходное стекло	10^8	10^9	10^{10}
	Na, атом.%			
0–1	8,8 ± 0,1	6,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1	0,4 ± 0,0
0–2	8,8 ± 0,1	7,8 ± 0,1	7,0 ± 0,1	3,0 ± 0,0
0–5	8,8 ± 0,1	8,8 ± 0,1	7,8 ± 0,0	6,4 ± 0,0

Миграция натрия вглубь стекла сопровождается уменьшением молярного объема в тонком поверхностном слое (рис. 5) и возникновением, как следствие, напряжений растяжения, вызывающих образование трещин. Результаты расчетов послойного изменения молярного объема стекла на глубину до 5 мкм в зависимости от дозовой нагрузки показывают, что самое значительное его уменьшение (V, см^3/моль) и, как следствие, возникновение наибольшего количества внутренних напряжений произошло при дозовой нагрузке 10^{10} Гр, что и привело к образованию большого числа микротрещин, показанных на рис. 4.

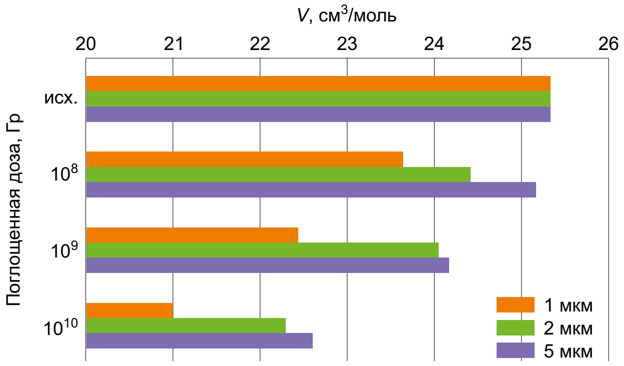

Рис. 5. Молярный объем (V, см^3/моль) исходных и облученных образцов

Плотность и микротвердость по Виккерсу

В табл. 3 приведены результаты определения плотности образцов с разной поглощенной дозой, из которых видно, что при облучении до дозы 10^{10} Гр она оставалась неизменной в пределах погрешности измерений. Это косвенно свидетельствует о том, что средний размер связей в стеклообразующей кремний-бор-кислородной сетке не уменьшался [9].

Таблица 3. Плотность (ρ, г/см^3 ± 0,01), микротвердость по Виккерсу (H_v, ГПа) и среднеквадратичное отклонение (σ, %)

Образец	ρ, г/см^3	$H_{v0,1}$, ГПа	σ, %	$H_{v0,1}$, ГПа после снятия слоя ~ 40 мкм	σ, %
Исходный	2,81	8,03	0,20	8,03	0,13
10^8 Гр	2,82	8,15	0,15	7,72	0,18
10^9 Гр	2,80	8,27	0,08	7,94	0,13
10^{10} Гр	2,80	7,74	0,42	8,03	0,20

Среднее значение микротвердости образцов по Виккерсу при облучении до 10^9 Гр несколько увеличивалось, но после дозы 10^{10} Гр уменьшилось и стало ниже, чем у исходного стекла (табл. 3).

Среднеквадратичное отклонение (σ, %), рассчитанное по десяти и более отпечаткам у образцов с дозой облучения до 10^9 Гр, имело величину от 0,08 % до 0,15 %. Такое небольшое отклонение указывает на однородность стекла, отсутствие внутренних пор, расслаивания и дефектов другой природы. Для образцов с поглощенной дозой 10^{10} Гр величина σ возрастала, что свидетельствует об изменении морфологии поверхности из-за увеличения ее трещиноватости. После снятия верхнего слоя стекла на глубину ~ 30—50 мкм среднее значение микротвердости всех облученных образцов и исходного стекла стало иметь близкие значения в пределах погрешности.

Сравнение результатов, приведенных в табл. 3, с ранее полученными при облучении протонами [11] показало, что плотность при наборе дозы была постоянной в обоих вариантах. Изменение величины H_v по мере увеличения дозовой нагрузки от протонов или электронов происходило аналогичным образом, а именно: сначала нарастала, а после дозы 10^9 Гр уменьшалась.

Водоустойчивость

Водоустойчивость образцов оценивалась по величине скоростей выщелачивания макрокомпонентов стекла — Si, B, Na, Sr и Cs.

Результаты данных расчетов ($R_L(i)$, г/см^2·сут) показали, что эти величины для соответствующих элементов из исходного и облученных дозой 10^8 и 10^9 Гр образцов имеют близкие значения (табл. 4). Скорости выщелачивания элементов стекла с поглощенной дозой 10^{10} Гр возросли в 3—5 раз.

Таблица 4. Скорости выщелачивания ($R_L(i)$, г/см^2·сут·10^5) в дистиллированной воде компонентов исследуемых стекол на 28 сутки при температуре 90 ± 3 °C

Образец	Скорость выщелачивания, R_L (i), г/см^2·сут·10^5				
	Si	B	Na	Sr	Cs
Исходный	8,5	9,6	8,1	1,5	4,9
10^8 Гр	10,3	15,8	9,4	2,5	5,1
10^9 Гр	10,8	12,2	9,9	2,2	5,8
10^{10} Гр	26,0	51,0	48,0	3,9	8,2

Такое увеличение R_L при дозовой нагрузке 10^{10} Гр может быть обусловлено увеличением истинной площади поверхности образца, находящейся в контакте с водой, по сравнению с геометрической из-за образования большого количества микротрещин.

По окончании тестов на водоустойчивость стекла были извлечены из воды, высушены при комнатной температуре и исследованы методом СЭМ.

Вид поверхности всех образцов (исходных и облученных) на СЭМ-изображениях после выщелачивания имеет много общего: они полностью покрыты измененным поверхностным слоем в форме пористой губки. Морфология этого слоя толщиной ~10 мкм в разрезе наглядно представлена на вставке на рис. 6.

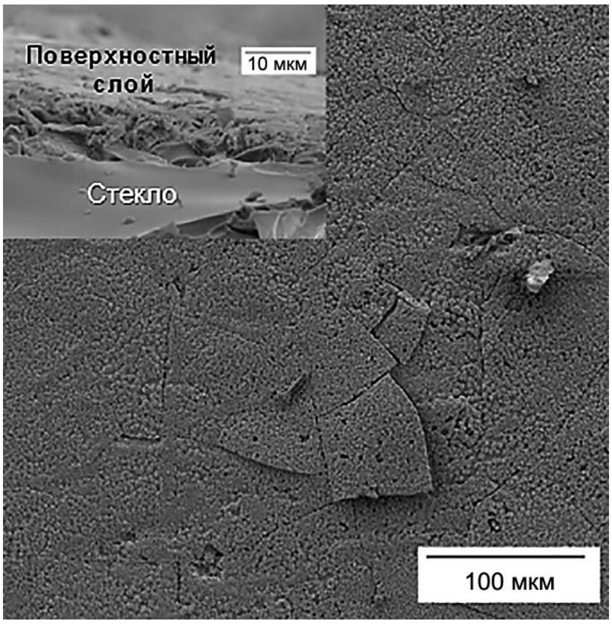

Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности образца после выщелачивания с поглощенной дозой 10^9 Гр

При облучении образцов БСС на МГЦ-20 до поглощенной дозы $1{,}41 \cdot 10^9$ Гр не наблюдалось увеличения удельной поверхности, водоустойчивости исходных и испытуемых образцов имели близкие значения, свидетельствуя об отсутствии значительного влияния протонов на этот параметр [11].

Заключение

С помощью внешнего облучения ускоренными электронами с энергией 1 МэВ проведены исследования по влиянию больших дозовых нагрузок на основные физико-химические свойства (аморфность, структурную однородность, плотность, микротвердость и водоустойчивость) боросиликатного стекла с модельными радиоактивными отходами.

Установлено, что структура аморфной стеклообразующей сетки БСС, состоящей из кремний-бор-кислородных тетраэдров, не претерпела заметных изменений вплоть до поглощенной дозы 10^{10} Гр. Аналогичные выводы касаются значений плотности и микротвердости.

Основные изменения в образцах, по данным РСМА, заключались в постепенном уменьшении содержания натрия в поверхностных слоях при дискретном увеличении поглощенной дозы от 10^8 до 10^{10} Гр.

Миграция натрия может приводить к структурным превращениям (например к смене координации бора) и изменению свойств БСС в тонком поверхностном слое (до 5 мкм) и, как следствие, образованию в нем микротрещин. По данным СЭМ, их количество от единичных при дозах 10^8 и 10^9 Гр резко возросло при достижении 10^{10} Гр.

Ранее нами была исследована радиационная устойчивость БСС этого же состава при облучении протонами на циклотроне МГЦ-20 до дозы $2{,}37 \cdot 10^9$ Гр [11]. Было показано, что образцы также сохраняли свои исходные свойства — аморфность, плотность, водоустойчивость.

Отсутствие заметного негативного влияния внешнего облучения на БСС можно объяснить исходя из общих закономерностей радиационно-стимулированных процессов в оксидных стеклах сложного состава. Согласно [13], воздействие ионизирующего излучения может приводить не только к модификации структуры стекла, но и способствовать протеканию окислительно-восстановительных процессов с ионами РЗМ и ПМ. Компоненты, входящие в состав отходов, выступают в роли протекторов стеклянной матрицы, значительно уменьшая риск нежелательных изменений ее структуры и водоустойчивости даже при очень больших (10^{10} Гр) дозах облучения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам аналитической лаборатории Радиевого института им. В. Г. Хлопина Наумовой Ю. А. и Сапожниковой Н. В. за проведение ICP анализов.

Литература

1. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peuget S., Schuller S.* Radionuclides containment in nuclear glasses: An overview // Radiochimica Acta. 2017. Vol. 105. No. 11. Pp. 927—959. DOI: 10.1515/ract-2016-2658.

2. *Gin S., Godon N., Ribet I., Jollivet P., Minet Y., Frugier P., Vernaz E., Cavedon J. M., Bonin B., Do Quang R.* Long-term behavior of R7T7-type nuclear glass: Current state of knowledge and outlook // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 824. Pp. 258—263. DOI:10.1557/PROC-824-CC5.7

3. *Ollier N., Charpentier T., Boizot B., Petite G.* A Structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanisms occurring under β-irradiation in mixed alkali aluminoborosilicate glasses // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 7625. DOI: 10.1088/0953-8984/16/43/006.
4. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Pellerin N., Fayon F., Reynard B., Calas G.* Migration and segregation of sodium under β-irradiation in nuclear glasses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2000. Vol. 166—167. Pp. 500—504. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00787-9.
5. *Ollier N., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G.* Beta-irradiation borosilicate glasses: the role of the mixed alkali effect // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2004. Vol. 218. Pp. 176—182. DOI: 10.1016/j.nimb.2003.12.014.
6. *Olivier F. Y., Boizot B., Ghaleb D., Petite G.* Raman and EPR Studies of β-Irradiated Oxide Glasses: The Effect of Iron Concentration // Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. Vol. 351. No. 12. Pp. 1061—1066. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.018.
7. *Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D.* Irradiation effects in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2009. Vol. 45. No. 1. P. 10701. DOI: 10.1051/epjap:2008185.
8. *Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D.* Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under beta-irradiation // Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics. 2007. Vol. 4. No. 3. Pp. 1280—1283. DOI: 10.1002/pssc.200673803.
9. *Ollier N., Champagnon B., Boizot B., Guyot Y., Panczer G., Padlyak B.* Influence of external beta-irradiation in oxide glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 323. No. 1. Pp. 200—206. DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00307-7.
10. *Peuget S., Delaye J.-M., Jégou C.* Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation // Journal of Nuclear Materials. 2014. Vol. 444. No. 1—3. Pp. 76—91. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.09.039.
11. *Алой А. С., Ковалев Н. В., Прокошин А. М., Карпович Н. Ф., Кольцова Т. И., Горшков Н. Г., Калинин В. А., Блохин А. И., Блохин П. А., Дорофеев А. Н.* Исследование радиационной устойчивости боросиликатного стекла к бета- и гамма-излучению с помощью ускоренных протонов // Радиоактивные отходы, 2021. № 1 (14), С. 8—18. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-1-8-18.
12. *Neuville D. R., Cormier L., Boizot B., Flank A.-M.* Structure of beta-irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 323. No. 1—3. Pp. 207—213. DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00308-9.
13. *Boizot B., Ollier N., Olivier F., Ghaleb D., Petite G., Malchukova E.* Irradiation Effects in Simplified Nuclear Waste Glasses // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2005. Vol. 240. No. 1—2. Pp. 146—151. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.06.105.
14. *Sato T., Iwamoto Y., Hashimoto S., Ogawa T., Furuta T., Abe S., Kai T., Tsai P.E., Matsuda N., Iwase H., Shigyo N., Sihver L., Niita K.* Features of Particle and Heavy Ion Transport Code System (PHITS) Version 3.02 // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. Vol. 55. No. 6. Pp. 684—690. DOI: 10.1080/00223131.2017.1419890.
15. Взаимодействие электронов с веществом. — URL: nuclphys.sinp.msu.ru/partmat/pm02.htm (дата доступа 01.03.2021).
16. *Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В.* Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 67—75.
17. ГОСТ 9553-2017. Межгосударственный стандарт. Стекло и изделия из него. Метод определения плотности.
18. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
19. ГОСТ Р 52126-2003. Национальный стандарт Российской Федерации. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.
20. *McMillan P. F.* Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy // Am. Mineral. 1984. Vol. 69. No. 6. Pp. 622—644.
21. *Bunker B. C., Tallant D. R., Kirkpatrick R J., Turner G. L.* Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures // Phys. Chem. Glasses. 1990. Vol. 31. No. 1. Pp. 30—41.
22. *El Felss N., Gharzouni A., Colas M., Cornette J., Sobrados I., Rossignol S.* Structural study of the effect of mineral additives on the transparency, stability and ageing of silicate gels // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. Vol. 96. No. 1. Pp. 265—275. DOI: 10.1007/s10971-020-05385-x.
23. *Meera B. N., Sood A. K., Chandrabhas N., Ramakrishna J.* Raman study of lead borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1990. Vol. 126. No. 3. Pp. 224—230.
24. *De Bonfils J., Peuget S., Panczer G., de Ligny D., Henry S., Noël P.-Y., Chenet A., Champagnon B.* Effect of Chemical Composition on Borosilicate Glass Behavior Under Irradiation // Journal of Non-Crystalline Solids 2010. Vol. 356. No. 6. Pp. 388—393. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.030.

Информация об авторах

Алой Альберт Семенович, доктор технических наук, главный научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: aloy@khlopin.ru.

Карпович Наталья Федоровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: knf@khlopin.ru.

Ковалев Никита Владимирович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: kovalev@khlopin.ru.

Прокошин Александр Михайлович, ведущий инженер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: a.m.prokoshin@khlopin.ru.

Кольцова Татьяна Ивановна, ведущий инженер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: koltsova@khlopin.ru.

Крецер Юрий Львович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий инженер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: KRUL@khlopin.ru.

Сластихина Полина Владимировна, научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: slastichina@khlopin.ru.

Мальчукова Евгения Валерьевна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26), e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru.

Левицкий Владимир Сергеевич, кандидат технических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26), e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru.

Ломасов Владимир Николаевич, кандидат физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник, директор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, НТК «Ядерная физика» (194223, Санкт-Петербург, ул. Курчатова, д. 10), e-mail: lomasoff@yandex.ru.

Библиографическое описание статьи

Алой А. С., Карпович Н. Ф., Ковалев Н. В., Прокошин А. М., Кольцова Т. И., Крецер Ю. Л., Сластихина П. В., Мальчукова Е. В., Левицкий В. С., Ломасов В. Н. Влияние внешнего облучения электронами на свойства модельного боросиликатного стекла ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 34—43. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-34-43.

THE EFFECT OF EXTERNAL ELECTRON IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF SIMULATED BOROSILICATE GLASS FROM PDC MCC

Aloy A. S.[1], Karpovich N. F.[1], Kovalev N. V.[1], Prokoshin A. M.[1], Koltsova T. I.[1], Kretser Yu. L.[1], Slastikhina P. V.[1], Malchukova E. V.[2], Levitskiy V. S.[2], Lomasov B. N.[3]

[1]JSC V. G. Khlopin Radium Institute, Saint Petersburg, Russia

[2]A. F. Ioffe Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

[3]Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, NTC “Nuclear Physics”, Saint Petersburg, Russia

Article received on March 22, 2023

The paper summarizes the study on external electron irradiation effects produced on the properties and structure of modelled borosilicate glass from the Pilot Demonstration Center for Spent Nuclear Fuel Reprocessing at the Mining and Chemical Combine (PDC MCC). The study showed that the glass structure parameters, amorphousness, density *and Vickers hardness remained constant at absorbed doses of 10^8, 10^9 and 10^{10} Gy. Based on SEM/EPMA methods, the study demonstrates that sodium content at the post-irradiation stage tends to decrease in the surface layers of the glass samples to a depth of up to 5 microns considering all irradiation doses. Most significant decrease was observed at a dose of 10^{10} Gy. As compared with non-irradiated samples, water resistance of the glass exposed to 10^8 and 10^9 Gy remained unchanged. However, irradiation at a dose of 10^{10} Gy resulted in a lower water resistance of the samples potentially driven by their larger surface area interacting with water due to the large number of cracks.*

Keywords: *borosilicate glass, radiation resistance, electron irradiation, absorbed dose, structure, hydrolytic stability, radioactive waste.*

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the researchers from the Analytical Laboratory of the Radium Institute named after V. G. Khlopin, Yu. A. Naumova and N. V. Sapozhnikova for the implemented ICP analyses.

References

1. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peuget S., Schuller S. Radionuclides containment in nuclear glasses: An overview. *Radiochimica Acta,* 2017, vol. 105, no. 11, pp. 927—959. DOI: 10.1515/ract-2016-2658.

2. Gin S., Godon N., Ribet I., Jollivet P., Minet Y., Frugier P., Vernaz E., Cavedon J. M., Bonin B., Do Quang R. Long-term behavior of R7T7-type nuclear glass: Current state of knowledge and outlook. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* 2004, vol. 824, pp. 258—263. DOI: 10.1557/PROC-824-CC5.7.

3. Ollier N., Charpentier T., Boizot B., Petite G. A structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanisms occurring under β-irradiation in mixed alkali aluminoborosilicate glasses. *J. Phys. Condens. Matter.,* 2004, vol. 16, pp. 7625. DOI: 10.1088/0953-8984/16/43/006.

4. Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Pellerin N., Fayon F., Reynard B., Calas G. Migration and segregation of sodium under β-irradiation in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.,* 2000, vol. 166—167, pp. 500—504. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00787-9.

5. Ollier N., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G. Beta-irradiation borosilicate glasses: the role of the mixed alkali effect. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.,* 2004, vol. 218, pp. 176—182. DOI: 10.1016/j.nimb.2003.12.014.

6. Olivier F. Y., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. Raman and EPR Studies of β-Irradiated Oxide Glasses: The Effect of Iron Concentration. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 2005, vol. 351, no. 12, pp. 1061—1066. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.018.

7. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Irradiation effects in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.,* 2009, vol. 45, no. 1, p. 10701. DOI: 10.1051/epjap:2008185.

8. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under beta-irradiation. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics.,* 2007, vol. 4, no. 3, pp. 1280—1283. DOI: 10.1002/pssc.200673803.

9. Ollier N., Champagnon B., Boizot B., Guyot Y., Panczer G., Padlyak B. Influence of external beta-irradiation in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 2003, vol. 323, no. 1, pp. 200—206. DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00307-7.

10. Peuget S., Delaye J.-M., Jégou C. Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation. *Journal of Nuclear Materials,* 2014, vol. 444, no. 1—3, pp. 76—91. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.09.039.

11. Aloy A. S., Kovalev N. V., Prokoshin A. M. et. al. Issledovanie radiatsionnoi ustoichivosti borosilikatnogo stekla k beta- i gamma-izlucheniyu s pomoshch'yu uskorennykh protonov [Radiation resistance of borosilicate glass to beta and gamma radiation evaluated using the accelerated proton method]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2021, no. 1 (14), pp. 8—18. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-1-8-18.

12. Neuville D. R., Cormier L., Boizot B., Flank A. M. Structure of beta-irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 2003, vol. 323, no. 1—3, pp. 207—213. DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00308-9.

13. Boizot B., Ollier N., Olivier F., Ghaleb D., Petite G., Malchukova E. Irradiation Effects in Simplified Nuclear Waste Glasses. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B.,* 2005, vol. 240, no. 1—2, pp. 146—151. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.06.105.

14. Sato T., Iwamoto Y., Hashimoto S. et. al. Features of Particle and Heavy Ion Transport Code System (PHITS) Version 3.02. *J. Nucl. Sci. Technol.,* 2018, vol. 55, no. 6, pp. 684—690. DOI: 10.1080/00223131.2017.1419890.

15. *Vzaimodeistvie ehlektronov s veshchestvom* [Interaction of electrons with matter] — URL: nuclphys.sinp.msu.ru/partmat/pm02.htm (accessed on March 1, 2021).

16. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Koltsova T. I., Nikandrova M. V. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki osteklovannykh model'nykh VAO ODTS GKHK [Physico-chemical characteristics of the vitrified simulated HLW at EDC MCC]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 4 (5), pp. 67—75.

17. GOST 9553-2017. *Mezhgosudarstvennyy standart. Steklo i izdeliya iz nego. Metod opredeleniya plotnosti.*

[Interstate standard. Glass and glass products. Density measurement method].
18. GOST 9450-76. *Izmereniye mikrotverdosti vdavlivaniyem almaznykh nakonechnikov* [Microhardness measurements by diamond tip indentation method].
19. GOST R 52126-2003. *Natsional'nyy standart Rossiyskoy Federatsii. Otkhody radioaktivnyye. Opredeleniye khimicheskoy ustoychivosti otverzhdennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyshchelachivaniya* [National standard of the Russian Federation. Radioactive waste. Chemical stability of solidified high-level waste measured by the long-term leaching method].
20. McMillan P. F. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *Am. Mineral.,* 1984, vol. 69, no. 6, pp. 622—644.
21. Bunker B. C., Tallant D. R., Kirkpatrick R J., Turner G. L. Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures. *Phys. Chem. Glasses,* 1990, vol. 31, no. 1, pp. 30—41.
22. El Felss N., Gharzouni A., Colas M., Cornette J., Sobrados I., Rossignol S. Structural study of the effect of mineral additives on the transparency, stability and ageing of silicate gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* 2020, vol. 96, no. 1, pp. 265—275. DOI: 10.1007/s10971-020-05385-x.
23. Meera B. N., Sood A. K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. Raman study of lead borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 1990, vol. 126, no. 3, pp. 224—230.
24. De Bonfils J., Peuget S., Panczer G., de Ligny D., Henry S., Noël P.-Y., Chenet A., Champagnon B. Effect of Chemical Composition on Borosilicate Glass Behavior Under Irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 2010, vol. 356, no. 6, pp. 388—393. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.030.

Information about the authors

Aloy Albert Semenovich, Doctor of Technical Sciences, principal scientist, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: aloy@khlopin.ru.

Karpovich Natalia Fedorovna, Candidate of Chemical Sciences, leading researcher, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: knf@khlopin.ru.

Kovalev Nikita Vladimirovich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, researcher, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: kovalev@khlopin.ru.

Prokoshin Alexander Mikhailovich, lead engineer, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: a.m.prokoshin@khlopin.ru.

Koltsova Tatyana Ivanovna, lead engineer, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: koltsova@khlopin.ru.

Kretser Yuri Lvovich, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, leading engineer, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: KRUL@khlopin.ru.

Slastikhina Polina Vladimirovna, research associate, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: slastichina@ khlopin.ru.

Malchukova Evgeniya Valeryevna, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher, A. F. Ioffe Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences (26, Politechnicheskaya st., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru.

Levitskiy Vladimir Sergeevich, Candidate of Technical Sciences, researcher, A. F. Ioffe Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences (26, Politechnicheskaya st., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru.

Lomasov Vladimir Nikolaevich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, senior researcher, director, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, NTC “Nuclear Physics” (10, Kurchatov st., Saint Petersburg, 194223, Russia), e-mail: lomasoff@yandex.ru.

Bibliographic description

Aloy A. S., Karpovich N. F., Kovalev N. V., Prokoshin A. M., Koltsova T. I., Kretser Yu. L., Slastikhina P. V., Malchukova E. V., Levitskiy V. S., Lomasov B. N. The Effect of External Electron Irradiation on the Properties of Simulated Borosilicate Glass from PDC MCC. *Radioactive Waste,* 2023, no. 3 (24), pp. 34—43. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-34-43. (In Russian).