

Nano-sized precipitated formations in irradiated NaCl Anton V. Sugonyako Proefschrift, Groningen 2007 (blz 169-172)

SAMENVATTING

De interesse in het ontstaan van stralingsschade in alkali halogeniden en in het bijzonder, in NaCl, wordt versterkt door het feit dat natuurlijk steenzout in stabiele geologische formaties een prominente kandidaat is om te dienen als opslagmedium voor boogwaardig kernsplijtingsafval (KSA) van kerncentrales. Door de interactie tussen de ioniserende straling, uitgezonden door het KSA, en de naastgelegen steenzoutkristallen, worden de Na- en Cl ionen in de kristallen gedeeltelijk getransformeerd in neutrale natrium atomen en chloor moleculen. Het proces van transformatie en de daaropvolgende scheiding van de natrium en chloor atomen, respectievelijk moleculen in de NaCl kristallen door inwerking van straling is vergelijkbaar met een meer algemeen bekend proces dat elektrolyse wordt genoemd. Daarom wordt de produktie van defecten in NaCl en vele andere zouten ten gevolge van straling vaak radiolyse genoemd. Als gevolg van radiolyse wordt een deel van de energie, die door het KSA wordt uitgezonden, in kristallijn steenzout in de vorm van radiolytische produkten, zoals onder andere metallisch natrium en moleculair chloor, opgeslagen.

Ook al zijn er wereldwijd vele experimentele en theoretische onderzoeken naar stralingsschade in NaCl uitgevoerd, toch ontbreekt nog steeds de verklaring voor verscheidene waarnemingen, die in deze onderzoeken verricht zijn. Recent onderzoek aan grote aantallen NaCl monsters, die bestraald waren met hoge stralingsdoses, heeft uitgewezen dat in veel gevallen de concentratie natrium en chloor zonder enig teken van verzadiging met de bestralingsdosis toeneemt. Ophoping van groter wordende hoeveelheden radiolytische produkten in het kristallijne materiaal leidt tot een drastische afname in chemische en mechanische stabiliteit van het steenzout en uiteindelijk tot explosieve ontbinding van het NaCl kristal als gevolg van spontane, exotherme recombinitie van radiolytisch Na en Cl₂ (knaalzout). Een beter begrip van de radiolytische processen in alkali halogeniden en de consequenties voor de materialen, die gedurende zeer lange periodes worden blootgesteld aan ioniserende straling, is van cruciaal belang voor veilige opslag van KSA in zoutmijnen. Het hoofddoel van het onderzoek in dit proefschrift is inzicht te verkrijgen in de radiolytische processen in kristallijn NaCl in vergevorderde stadia van bestraling, waar extreem hoge concentraties van radiolytische produkten zijn opgebouwd. Een gedetailleerde analyse van de structuur en de eigenschappen van radiolytisch natrium en chloor en die van de kristallijne NaCl matrix bij zeer hoge doses is nodig om het gedrag van intensief bestraalde NaCl kristallen te verklaren. Experimentele waarnemingen aan bestraald natuurlijk steenzout en zuivere en eveneens bestraalde verontreinigde, synthetische NaCl monsters, zijn uitgevoerd en vergeleken met de resultaten, verkregen met nieuw ontwikkelde theoretische modellen die de radiolytische processen en de ontwikkeling van de meest belangrijke defecten in NaCl beschrijven.

De resultaten van Differential Scanning Calorimetry experimenten van de fase overgang van natrium en chloor in de precipitaten laten zien dat de algemene trend voor alle NaCl monsters is dat de concentratie van de radiolytische precipitaten in de bestraalde NaCl kristallen toeneemt naarmate de dosis toeneemt. De snelheid van de toename verschilt echter per monster, afhankelijk van het type en de hoeveelheid verontreiniging die in het monster aanwezig is. We hebben gezien dat vergeleken met zuiver NaCl de snelheid van het radiolytisch proces behoorlijk afnam voor de Br-verontreinigde monsters. Aan de andere kant nam het percentage van medisch natrium in K- en KBF₄-verontreinigde kristallen significant toe. In zuiver NaCl, dat in ons onderzoek was bestraald tot de hoogst behaalde doses — 2×10^3 Grad (2×10^{10} Gy of 8×10^{19} e⁻/cm²), nam vanaf een zekere waarde van de dosis de hoeveelheid metallisch natrium zeer snel toe en bereikte de hoogste waarden van alle onderzochte NaCl monsters. Verder kan worden gezegd dat er voor geen enkel van de onderzochte NaCl monsters (zuivere, verontreinigde en natuurlijke kristallen) met toenemende bestralingsdosis echte verzadiging van de hoeveelheid precipitaat Na is waargenomen. De verkregen resultaten geven aan, dat het aanbrengen van met natriumbromide gedoteerd NaCl rondom de opslagcontainers mogelijk leidt tot een drastische beperking van de hoeveelheid stralingsschade onder opbergomstandigheden. Gericht vervolgonderzoek, om vast te stellen wat de mogelijkheden van een dergelijke opslagstrategie zijn, is noodzakelijk.

Een analyse van de 'smeltspectra', welke in feite de grafieken van de warmtetoevoer naar het monster, gemeten in de Differential Scanning Calorimetry experimenten als functie van de temperatuur zijn, laat zien dat voor natrium precipitaten in zwaar bestraalde NaCl monsters (bij doses van 3×10^2 Grad (3×10^9 Gy of 12×10^{18} e/cm² en hoger) de kromming van het scheidingsvlak tussen de Na deeltjes en de NaCl matrix erg sterk is. Dit heeft ons tot de conclusie geleid dat in vergevorderde stadia van de bestraling de natrium precipitaten erg kleine deeltjes zijn of dat ze gekarakteriseerd worden door min of meer aaneengesloten structuren met ultra fijne oppervlakte onregelmatigheden. Inderdaad zijn in sterk bestraalde NaCl kristallen met behulp van Atomic Force Microscopy (AFM) dichte, koraal-achtige structuren waargenomen, die bestaan uit de kleine bolvormige deeltjes. Met deze techniek is de grootte van deze deeltjes bepaald op 2 — 5 nm. In sommige preparaten zijn ook hoog-georganiseerde buis- en ringvormen gevonden, die uit kleine Na deeltjes zijn opgebouwd. Deze georganiseerde structuren zijn mogelijk in het NaCl kristalrooster gevormd als gevolg van decoratie van dislocaties en dislocatie loops door kleine natrium metaaldeeltjes. Experimentele resultaten verkregen door middel van Geleidingselectron Spin Resonantie (Conduction Electron Spin Resonance (CESR)) spectroscopie aan NaCl kristallen met bestralingsdoses van 3×10^2 GRad (3×10^9 Gy, or 12×10^{18} e/cm²) of hoger, hebben laten zien dat de defect systemen bestaan uit grote aantallen zeer kleine metallische Na precipitaten, die als gevolg van onderlinge wisselwerkingen niet meer als geïsoleerde deeltjes beschouwd kunnen worden. Gedetailleerde temperatuur afhankelijke metingen van het electron spin resonantie signaal laten zien dat een magnetische faseverandering optreedt beneden 100K. De resultaten kunnen worden verklaard in termen van anti-ferromagnetische ordening van geleidingselectronen in de precipitaat systemen, die bij voldoende lage temperatuur als gevolg van de interacties tussen de kleine Natrium deeltjes langs de hierboven genoemde quasi-lineaire structuren ontstaat. De vorming van sterk georganiseerde structuren van radiolytische deeltjes in zwaar bestraalde steenzout kristallen verklaart ook het grote gemak waarmee NaCl kristallen gedurende bestraling Natrium precipitaten kunnen opslaan. Inderdaad, het lijkt er sterk op dat zelf-organisatie van radiolytische precipitaten de reden is waarom Natrium en Chloor precipitaten zeer effectief gescheiden kunnen worden, waardoor terugreacties bemoeilijkt worden. Dit geeft aan dat vergelijkbare sterk georganiseerde structuren van andere radiolytische producten, waaronder de halogeen (Chloor) gas bubbels, dus de tegenhanger van de Na precipitaten, ook aanwezig zijn.

Met Differential Scanning Calorimetry is bepaald dat in relatief weinig beschadigde preparaten een groot deel van het radiolytische Chloor in het kristalrooster van NaCl geen smeltgedrag vertoont. Niettemin, als de concentratie van radiolytisch Na (and Cl₂) in de preparaten een waarde van 3 of 4 at% teboven gaat, draagt de volledige hoeveelheid Cl₂ bij tot de waargenomen smeltpiek. De resultaten van deze experimenten aan sterk beschadigde materialen geven aan dat de hoeveelheden Chloor en Natrium atomen in sterk beschadigd NaCl hetzelfde zijn, of in andere woorden: er ontsnappen tijdens de bestraling geen Chloor atomen of moleculen; het Chloor, dat in bubbels gelokaliseerd is, omvat al het radiolytische Cl₂ in het monster. Ook het feit, dat we geen bewijs hebben gevonden voor een veranderende warmtecapaciteit welke veroorzaakt zou kunnen worden door condensatie of verdamping van Chloor in de bubbel populatie, geeft aan dat de druk in de Chloor bubbels hoger moet zijn dan de kritische waarde voor Chloor (76 bar). We nemen daarom aan dat de Chloor moleculen in de bubbels zich in de vloeibare fase bevinden. Een gedetailleerde analyse van de smeltspectra, welke het smeltgedrag van Chloor in de bubbels toont, laat zien dat de druk verandert wanneer zij de vaste stof — vloeistof faseovergang ondergaan. Uit de verschuiving van het vriespunt ten opzichte van het smeltpunt van Chloor hebben we berekend dat de druk in de bubbels 0.9 kbar is. Verder merken we op, dat de geschatte maximum druk in de Chloor bubbels, volgens een theoretisch model uitkomt op een waarde rond 15 kbar. Deze schatting is van dezelfde orde van grootte als de waarde, die gevonden is voor halogeen bubbels in metalen.

Verrassend genoeg laten Röntgen Diffractie experimenten aan ultra sterk bestraalde NaCl kristallen zien dat het kristalrooster van deze preparaten perfect blijft, zelfs bij de hoogste stralingsdosis. Er zijn in onze experimenten geen aanwijzingen gevonden voor amorfisatie van de kristallijne NaCl preparaten, die het gevolg zou kunnen zijn van de blootstelling aan de zeer hoge stralingsdoses. Dit is in tegenstelling tot de vele waarnemingen, die in de literatuur voor verschillende andere anorganische materialen gerapporteerd zijn, en die aantonen dat na blootstelling aan een erg hoge stralingsdosis de preparaten vaak metamict (amorf) worden. De resultaten van de Röntgen Diffractie experimenten bewijzen dat in sterk bestraald NaCl Natrium

deeltjes aanwezig zijn. Daarnaast zijn in bestraalde NaCl preparaten bij een temperatuur van 95 K (deze temperatuur is ver beneden het smeltpunt van Chloor in de bubbels) vaste deeltjes bestaande uit moleculair Chloor gevonden. Onze experimentele resultaten tonen aan dat er een zeer sterke relatie bestaat tussen de oriëntatie van de kristalroosters van de Natrium en Chloor precipaten en het rooster van het NaCl kristal.

Directe chemische reacties tussen Natrium en Chloor nano-precipaten zijn waarschijnlijk verantwoordelijk voor het ontstaan van de waargenomen nano- en microscheurtjes in het NaCl kristalrooster. Deze scheurtjes tonen een verscheidenheid aan vormen en zijn tientallen tot honderden nanometers groot. De vormen en groottes van deze scheurtjes, alsmede de concentratie en groeisnelheid tijdens de bestraling hangen sterk af van de aanwezigheid van onzuiverheden in de NaCl kristallen. Niettemin is de algemene trend voor alle onderzochte systemen dat de gemiddelde grootte van de scheurtjes en de concentratie ervan toenemen bij toenemende bestralingsdosis, terwijl de vorm van rond naar gefacetteerd tendeert. Uiteindelijk ontstaan muntvormige scheurtjes (penny-shaped cracks). Deze nano-scheurtjes ontstaan instantaan door lokale chemische reacties tussen Natrium en Chloor. De nano-scheurtjes ontwikkelen zich bij toenemende dosis tot grotere, micro-scheuren, en uiteindelijk leidt het proces tot het breken en volledig uiteenvallen van het monster, hetgeen gepaard gaat met zeer krachtige chemische reacties. Elk van de stadia van groei van de nano en micro-scheurtjes kan gerealiseerd worden in alle typen NaCl materialen bij een zekere bestralingsdosis, die afhankelijk is van de samenstelling van het monster, de bestralingsdosis, de intensiteit van de bestraling en de bestralings temperatuur. Bovendien is gevonden dat de groeisnelheid van het volume van de scheurtjes ongeveer omgekeerd evenredig is met de stralingsintensiteit, d.w.z. de concentratie en volume fractie van de scheurtjes zijn veel groter in de kristallen die bestraald zijn bij lage stralingsintensiteit. Voor praktische toepassingen, oftewel de opslag van hoog radioactief afval van kerncentrales in zoutmijnen, zijn de effecten van de stralingsintensiteit zeer relevant, omdat de omstandigheden gedurende de opslag van KSA gekarakteriseerd worden door een combinatie van hoge doses en lage stralingsintensiteiten. Hierdoor wordt een hoge efficiëntie verwacht bij het creëren van de genoemde scheurtjes onder opslagomstandigheden. Met toenemende hoeveelheden nano- en microscheurtjes vermindert de stabiliteit van het bestraalde NaCl drastisch, omdat de aanwezigheid van steeds groter wordende holtes, nano- en microscheurtjes (penny-shaped cracks of voids) de kracht van de chemische reactie tussen Na en Cl_2 wordt vergroot, waardoor de kristallen uiteindelijk volledig uiteenspatten en omgevormd worden tot een verzameling stofdeeltjes.

Tenslotte hebben we de veranderingen van het systeem van precipaten bestudeerd, die veroorzaakt worden door een sterke verlaging van de bestralings temperatuur. We hebben daarbij gevonden, dat een dergelijke verlaging van de bestralings temperatuur een drastisch effect heeft op de evolutie van de radiolytische nano-precipaten. Grote colloïdale deeltjes worden onder bestraling bij lage temperaturen opgesplitst, hetgeen leidt tot fragmentatie van de Natrium colloïden en de productie van zeer kleine colloïden en zelfs F- and F-aggregaat centra. Ook de modelberekeningen wijzen op een significante verandering in de distributie van de grootte van colloïden en een verschuiving van de maximale grootte naar kleinere colloïden door de verlaging van de bestralings temperatuur. De experimentele resultaten laten zien, dat ook bij een verlaging van de bestralings temperatuur de productie van stralingsschade doorgaat. Desondanks lijkt het er op, dat een geforceerde verlaging van de bestralings temperatuur in een opbergplaats zou kunnen bijdragen tot het vergroten van de stabiliteit van de bestraalde zoutkristallen, omdat de afmetingen van de Na-deeltjes sterk wordt gereduceerd. Als gevolg hiervan is de energie, die gepaard gaat met de lokale reacties tussen Na en Cl_2 eveneens aanmerkelijk kleiner dan voor de monsters, die niet bij lage temperaturen nabestraald waren.