

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

*В.Д. Рисованный, А.В. Захаров, Е.М. Муралева
ФГУП ГНЦ РФ НИИАР, г. Димитровград, Россия*

Предложены в качестве новых перспективных поглощающих материалов таблетки титаната и гафната диспрозия, а также порошковые композиции на основе гафната диспрозия и карбида бора. Исследованы исходные свойства этих материалов, приведены результаты реакторных испытаний и послереакторных исследований ампул с таблетками титаната и гафната диспрозия.

В настоящее время в качестве поглотителя нейтронов в органах регулирования реакторов ВВЭР-1000 в основном применяется карбид бора (B_4C). Обладая высокой эффективностью поглощения нейтронов, этот материал имеет ряд недостатков: набухание под облучением, образование гелия при выгорании и газовыделение под оболочку поглощающих элементов, низкую теплопроводность. В результате изготовленные на его основе органы регулирования имеют ограниченный эксплуатационный ресурс. В последние годы для увеличения ресурсных характеристик и надежности органов регулирования внедряется конструкция, в которой в нижней, наиболее напряженной по воздействию нейтронного потока, части поглощающих элементов сердечник изготовлен из порошка титаната диспрозия ($Dy_2O_3 \cdot TiO_2$), который обладает более высокой радиационной стойкостью и не образует газовых продуктов при выгорании [1, 2]. Однако физическая эффективность поглощения такого материала ниже, чем у карбида бора, что в ряде случаев ограничивает его использование.

Один из способов повышения физической эффективности пэлов с титанатом диспрозия – переход на таблеточный вариант поглощающего сердечника, увеличение его плотности от 4,5 до 6,2 г/см³. При этом увеличивается как начальная эффективность пэлов, так и время их эксплуатации. Кроме того, при использовании таблеток повышается конкурентоспособность отечественных пэлов ПС СУЗ с аналогичными конструкциями реакторов PWR стран Запада, где в стандартах ASTM рекомендуют использовать в качестве поглощающего сердечника компактные образцы.

В нашем институте проводятся работы по созданию новых поглощающих материалов, обладающих как высокой радиационной стойкостью, так и повышенной физической эффективностью поглощения и способных обеспечить повышенные ресурсные характеристики органов регулирования. Среди таких материалов:

- таблетки гафната диспрозия $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$;
- порошковый сердечник $Dy_2O_3 \cdot HfO_2 + B_4C$.

В данной работе приведены результаты реакторных и послереакторных исследований ампул с по-

рошковыми композициями, таблетками титаната и гафната диспрозия.

1. ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Испытывали таблетки титаната диспрозия $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$, гафната диспрозия $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$ и порошковые композиции $Dy_2O_3 \cdot HfO_2 + B_4C$, которые помещали в ампулы в виде оболочки из стали 08X18H10T или циркониевого сплава Э110 (диаметром 8,2 или 9,15 мм с толщиной стенки 0,45 или 0,7 мм соответственно), загерметизированную при помощи сварки концевыми деталями (рис. 1). Длина сердечника составляла 30 мм, а полная длина всей ампулы 88 мм. Набор таблеток титаната диспрозия или порошковая композиция с одного края зафиксирована от перемещений разделителем из спрессованной никелевой сетки. Ампулы с таблетками гафната диспрозия разделителя не имеют, весь объем оболочки заполнен поглотителем.

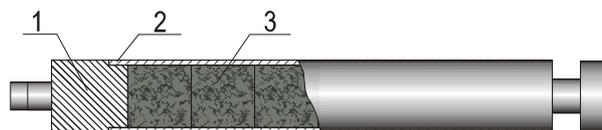


Рис. 1. Конструкция ампул с порошком или таблетками титаната и гафната диспрозия:

1 – концевые детали; 2 – оболочка; 3 – поглощающий сердечник

Таблетки титаната диспрозия были изготовлены на МЗП смешиванием оксида диспрозия Dy_2O_3 (82%) и оксида титаната TiO_2 (18%). Таблетки гафната диспрозия были изготовлены из смеси порошков Dy_2O_3 , HfO_2 и Nb_2O_5 различного состава. Порошковая композиция $Dy_2O_3 \cdot HfO_2 + B_4C$ была получена механическим смешением порошков гафната диспрозия ($Dy_2O_3 \cdot HfO_2$) и карбида бора (B_4C).

2. ИСХОДНЫЕ СВОЙСТВА 2.1. ТИТАНАТ ДИСПРОЗИЯ

В системе $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$ (рис. 2,а) образуются два соединения: дититанат диспрозия $Dy_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора и монотитанат диспрозия $Dy_2Ti_2O_5$, который при низкой (до 1350°C) температуре образует ромбическую структуру, при температуре ~

1350°C переходит в гексагональную, а при температуре ~ 1680°C – во флюоритную. В зависимости от режима нагрева и охлаждения может быть получен титанат диспрозия, содержащий фазы с различной

исходной кристаллической структурой. Характеристики таблеток титаната диспрозия приведены в табл. 1. Исходные свойства титаната диспрозия приведены в табл. 2.

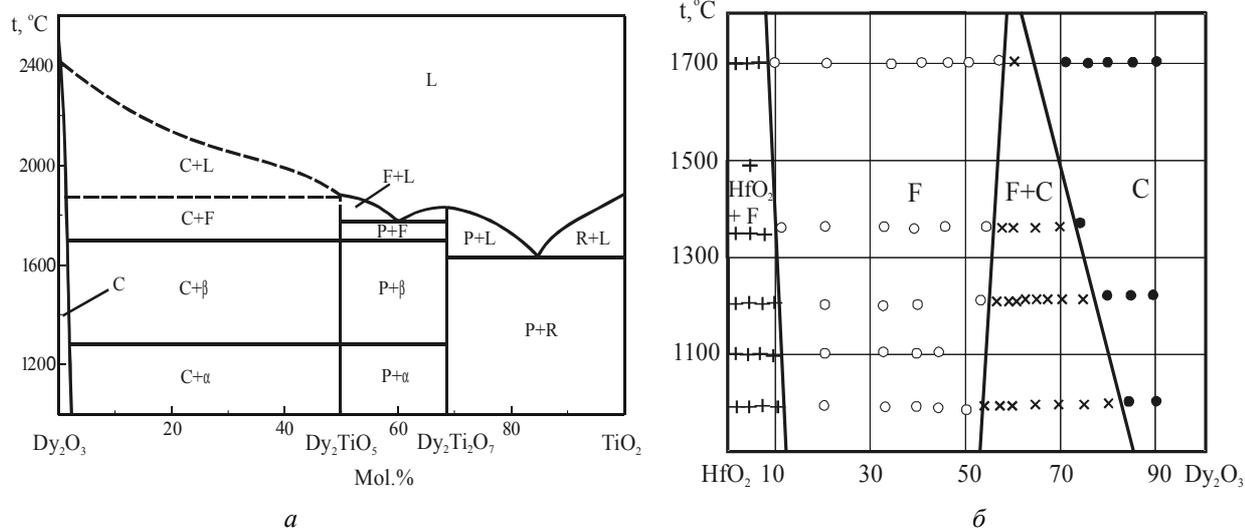


Рис. 2. Диаграммы состояний $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$ (а) и $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$ [3] (б): α -ромбическая, β - гексагональная фазы; F – флюорит; P – пирохлор; R – рутил; C – Dy_2O_3

Таблица 1

Характеристики таблеток титаната диспрозия

Ампула	Поглотитель	Диаметр, мм	Высота, мм	Плотность, г/см ³
2-4	Таблетки $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$ Технология спекания	7,58	7,8...9,6	5,9...6,1
3-2	Таблетки $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$ Технология плавления	7,58	10,8...10,2	6,1...6,2

Таблица 2

Исходные свойства таблеток титаната и гафната диспрозия

Параметр	Титанат диспрозия		Гафнат диспрозия		
	Технология		Состав, мол.%		
	Технология спекания	Технология плавления	Dy_2O_3 -75; HfO_2 -23; Nb_2O_5 -2	Dy_2O_3 -49; HfO_2 -49; Nb_2O_5 -2	Dy_2O_3 -23; HfO_2 -75; Nb_2O_5 -2
Кристаллическая структура	гексагональная $a=(3,636 \pm 0,002) \text{ \AA}$ $c=(11,843 \pm 0,005) \text{ \AA}$	флюорит $a=(5,200 \pm 0,001) \text{ \AA}$	флюорит $a=(5,1875 \pm 0,0012) \text{ \AA}$	флюорит $a=(5,2311 \pm 0,0012) \text{ \AA}$	флюорит $a=(5,1869 \pm 0,0012) \text{ \AA}$
Плотность, г/см ³	5,9...6,1	6,1...6,2	6,8...7,1	7,0...7,2	7,4...7,8
Теплоемкость (25°C), Дж/г·К	0,4	-	0,4	0,4	0,4
Температуропроводность (25°C), мм ² /с	0,42	-	0,82	0,59	0,64
Теплопроводность, Вт/м·К	1,0	-	2,0	1,5	1,7
КТРЛ (25°C), 10-6 К-1	6,5	-	8,5	8,7	8,3

Структуры поглотителей спеченного и плавленого титаната диспрозия существенно различаются

между собой (рис. 3). Спеченный титанат диспрозия характеризуется пористостью, равномерно распре-

деленной по всему сечению таблетки с размером пор 80...100 мкм. Плавленный титанат диспрозия содержит крупные частицы размером около 250 мкм.

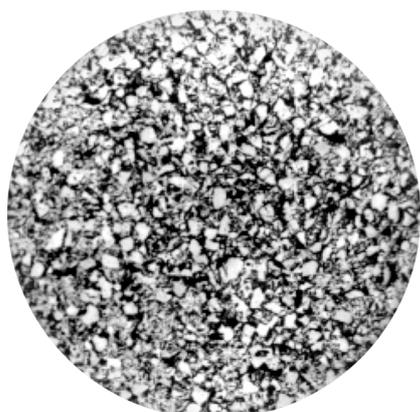
Микротвердость таблетки плавленного титаната диспрозия составляет примерно 12000 МПа, спеченного – около 7000 МПа.



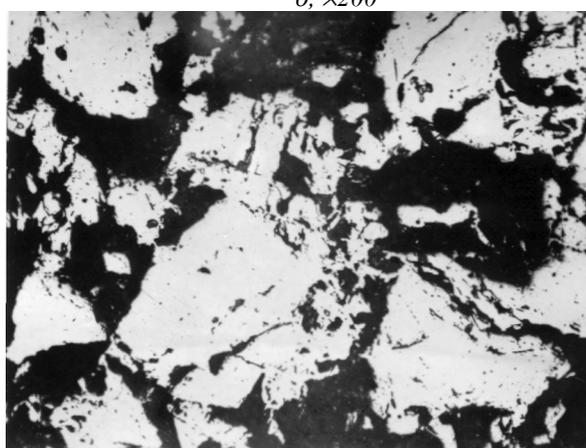
а, $\times 7$



б, $\times 200$



в, $\times 7$



г, $\times 200$

Рис. 3. Макро-(а, в) и микроструктуры (б, г) таблеток спеченного (а, б) и плавного (в, г) титаната диспрозия

2.2. ГАФНАТ ДИСПРОЗИЯ

Диаграммы состояния системы Dy_2O_3 - HfO_2 приведены на рис. 2,б. Для температур ниже $1000^\circ C$ в области составов 48...72 мол.% Dy_2O_3 образуются твердые растворы типа флюорита, в области выше 85 мол.% Dy_2O_3 – кубические твердые растворы С-

типа (также производные от флюоритной структуры), а в области 72...85 мол.% Dy_2O_3 – их смесь. Все эти типы растворов и их смеси имеют высокую радиационную стойкость в результате присутствия в структуре большого количества стехиометрических вакансий.

Таблица 3

Характеристики таблеток гафната диспрозия

Ампула	Поглотитель	Состав, мол.%	Диаметр, мм	Высота, мм	Плотность, г/см ³
а-1	Таблетки $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$	Dy_2O_3 – 75 HfO_2 – 23 Nb_2O_5 – 2	6,97	7,4...7,7	6,8...7,1
б-1	Таблетки $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$	Dy_2O_3 – 23 HfO_2 – 75 Nb_2O_5 – 2	6,65	7,4...9,6	7,4...7,8
в-1	Таблетки $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$	Dy_2O_3 – 49 HfO_2 – 49 Nb_2O_5 – 2	6,67	7,3...8,8	7,0...7,2

Исходные свойства гафната диспрозия приведены в табл. 2. Структуры гафната диспрозия различного состава существенно не различаются между со-

бой, характеризуются равномерной пористостью с размером пор 10...30 мкм (рис. 4).

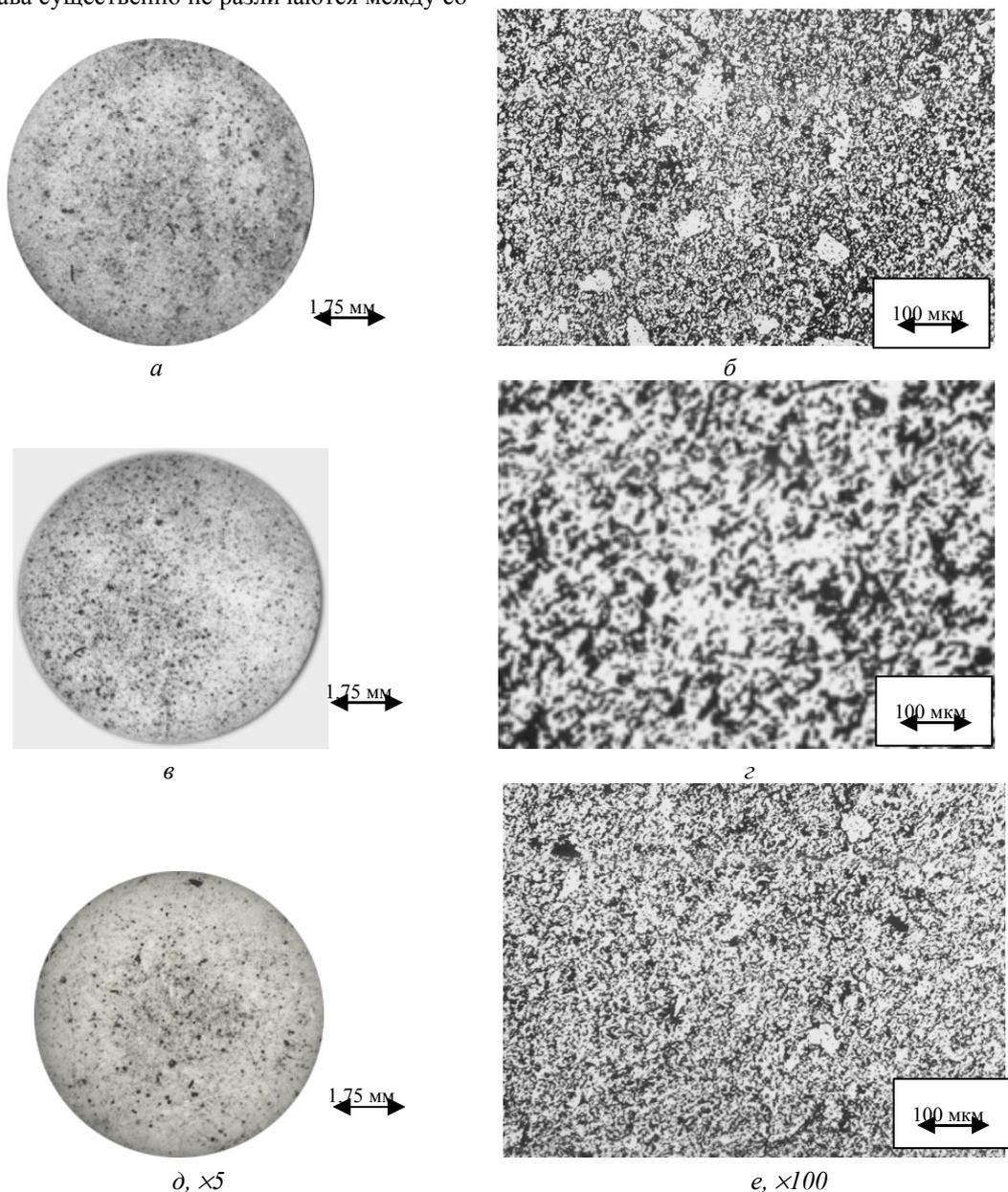


Рис. 4. Макро-(а, в, д) и микроструктуры (б, г, е) таблеток гафната диспрозия:
 а, б – Dy_2O_3 – 75 мол.%; HfO_2 – 23 мол.%; Nb_2O_5 – 2 мол.%; в, г – Dy_2O_3 – 49 мол.%; HfO_2 – 49 мол.%;
 Nb_2O_5 – 2 мол.%; д, е – Dy_2O_3 – 23 мол.%; HfO_2 – 75 мол.%; Nb_2O_5 – 2 мол.%

2.2. ПОРОШКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ

Характеристики порошковых композиций приведены в табл. 4. Рентгеноструктурные исследования показали наличие рефлексов ГЦК-решетки с пара-

метром $a = (5,2311 \pm 0,0012) \text{ \AA}$, принадлежащих твердому раствору флюорита порошка $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$ и набор рефлексов тригональной решетки с параметрами $a = (5,6198 \pm 0,0014) \text{ \AA}$, $c = (12,116 \pm 0,053) \text{ \AA}$, принадлежащими B_4C .

Таблица 4

Характеристики порошковых композиций

Ампула	Состав порошкового поглотителя, %	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность после утряски, г/см ³	Гранулометрический состав, %
г-1	$Dy_2O_3 \cdot HfO_2 + B_4C$ $Dy_2O_3 \cdot HfO_2 - 50, B_4C - 50$	1,88	2,29	<0,16 мм – 79,1; >0,16 мм – 20,9
д-1	$Dy_2O_3 \cdot HfO_2 + B_4C$	2,34	2,80	<0,16 мм – 77,6; >0,16 мм – 22,4

	Dy ₂ O ₃ ·HfO ₂ -70, B ₄ C-30			
и-1	Dy ₂ O ₃ ·HfO ₂ + B ₄ C Dy ₂ O ₃ ·HfO ₂ -85, B ₄ C-15	2,97	3,40	<0,16 мм –77,2; >0,16 мм – 22,8

3. РЕАКТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ПОСЛЕРЕАКТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АМПУЛ С ТАБЛЕТКАМИ ТИТАНАТА И ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ

Реакторные испытания ампул проводили в реакторах СМ и БОР-60. Ампулы с таблетками титаната диспрозия и порошковыми композициями облучали в реакторе СМ в течение 347 и 68 эф.сут. до максимального флюенса быстрых нейтронов $8,2 \times 10^{21}$ и $2,0 \times 10^{21} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Температура облучения составила 410°C на поверхности оболочки и 1000°C в центре сердечника. Ампулы с таблетками титаната диспрозия облучали в реакторе БОР-60 в течение 216 эф.сут. до максимального флюенса быстрых нейтронов $10,0 \times 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения составила $350 \dots 450^\circ\text{C}$.

В период промежуточных инспекций и после окончания облучения ампулы извлекали из облучательного устройства, измеряли их диаметр, проводили фотографирование внешнего вида. Увеличения диаметра оболочек всех ампул после облучения не

отмечено. Типичный внешний вид макетов показан на рис. 5.

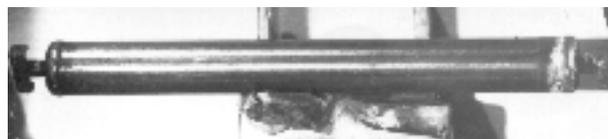


Рис. 5. Внешний вид ампул с таблетками титаната диспрозия, $\times 1$

3.1. ТИТАНАТ ДИСПРОЗИЯ

Таблетки из макетов для предотвращения разрушения извлекали путем послойного сошлифовывания концевой детали и оболочки. Были извлечены все таблетки титаната диспрозия и никелевый разделитель. Таблетки свободно извлекались, изменения геометрических размеров таблеток после облучения не произошло.

Внешний вид и микроструктура таблеток после облучения изображены на рис. 6.

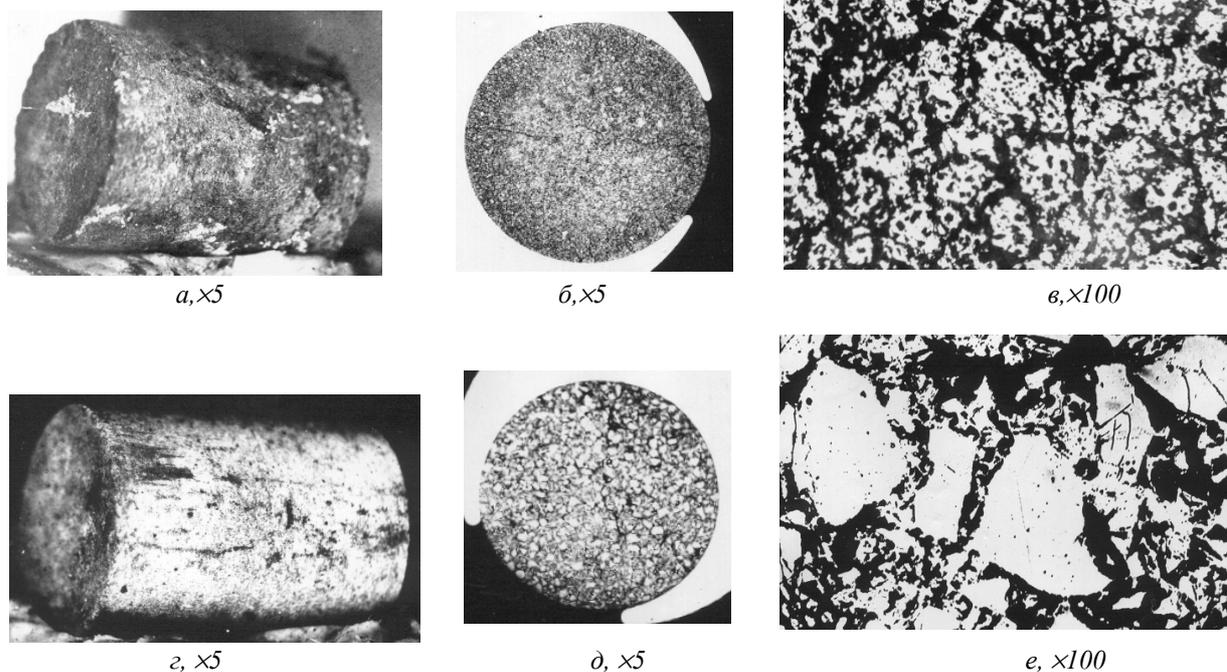


Рис. 6. Внешний вид (а), макро- (б) и микроструктуры (в) таблеток титаната диспрозия спеченного (а, б, в) и плавленного (г, д, е)

Рентгеновские исследования спеченного титаната диспрозия показали наличие всех линий гексагональной структуры. Отмечено также несколько сла-

бых неизвестных линий. Изменение параметров структуры приведено в табл. 5.

Таблица 5

Изменение параметров структуры образцов спеченного титаната диспрозия после облучения

Параметр	Образец-свидетель	Макет №2-4	Относительное изменение, %
Кристаллическая структура	гексагональная	гексагональная	-

a, Å	3,636±0,002	3,633±0,001	- 0,08
c, Å	11,843±0,005	11,891±0,007	+ 0,4
V, Å ³	135,6±0,2	135,9±0,2	+ 0,2

Дифракционные пики на рентгенограмме облучённого образца были проиндексированы как относящиеся к гексагональной структуре. Параметры

структур приведены в табл. 6. Относительное уменьшение объёма, приходящегося на одну формульную единицу, составило примерно 1,6 %.

Таблица 6

Изменение параметров структуры образцов плавленого титаната диспрозия

Параметр решетки	Образец-свидетель*	Макет №3-2**	Относительное изменение, %
a, Å	5,1640±0,0008	3,6292±0,0004	-
c, Å	-	11,8800±0,0038	-
V, Å ³	137,71±0,06	135,5±0,1	-1,6

*Кристаллическая структура кубическая типа флюорита

**Кристаллическая структура гексагональная

На рис. 7 показано изменение изотопного состава ¹⁶⁰-¹⁶⁴Dy и ¹⁶⁵Ho в спеченном титанате диспрозия по радиусу таблетки. Содержание ядер ¹⁶⁰Dy, ¹⁶¹Dy, особенно ¹⁶⁴Dy, имеющего наибольшее сечение захвата тепловых нейтронов, существенно снижается по радиусу таблетки, одновре-

менно с этим происходит некоторый рост количества ядер ¹⁶²Dy и ¹⁶³Dy. На поверхности таблетки после облучения флюенсом тепловых нейтронов $0,39 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E < 0,455 \text{ эВ}$) содержание гольмия составило $(17,2 \pm 1,8)\%$, в центре – $(2,2 \pm 0,4)\%$.

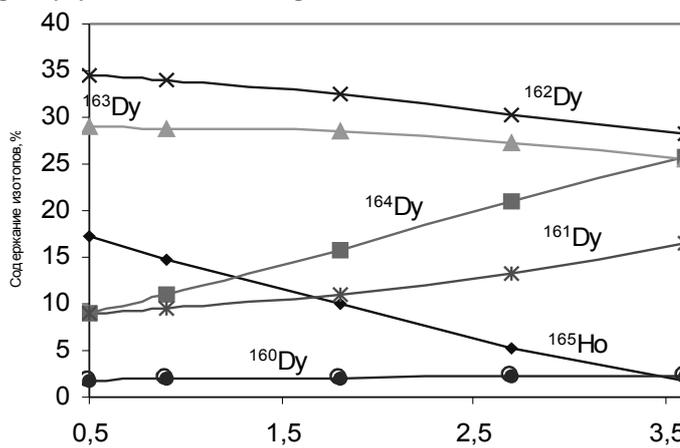


Рис. 7. Зависимость изменения изотопного состава ¹⁶⁰-¹⁶⁴Dy и ¹⁶⁵Ho в таблетке титаната диспрозия по радиусу таблетки

3.2. ГАФНАТ ДИСПРОЗИЯ

После реакторного облучения все таблетки гафната диспрозия свободно извлекались из макетов при отрезании у них концевых деталей. Они полностью сохранили форму и целостность. Их внешний

вид не отличался от исходных образцов. Изменения геометрических размеров таблеток после облучения не произошло.

Макро- и микроструктуры таблеток после облучения изображены на рис. 8.

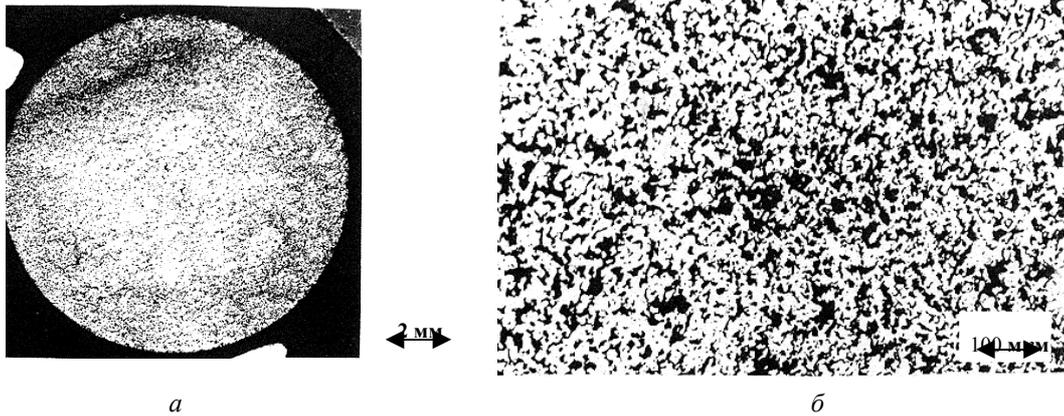


Рис. 8. Макро- и микроструктуры таблеток гафната диспрозия после облучения

Рентгеноструктурные исследования показали искажение структуры материала, что привело к уширению и ослаблению дифракционных линий. Кристаллическая структура сохранилась, параметр «а» увеличился на 0,2%, объем кристаллической решетки – на 0,6 %.

3.3. ПОРОШКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ

После вскрытия концевых деталей ампул порошковые композиции свободно высыпались. Спекания порошка и взаимодействия с оболочкой не произошло.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве новых поглощающих элементов для реакторов на тепловых нейтронах предложены таблетки титаната и гафната диспрозия, а также порошковые композиции на основе гафната диспрозия с различными добавками карбида бора.

Проведенные исследования исходных и облученных таблеток титаната и гафната диспрозия подтверждают их высокую радиационную стойкость. Предпочтение отдается таблеткам $Du_2O_3 \cdot HfO_2$, так как они более технологичны в изготовлении, характеризуются однофазной флюоритной структурой. Кроме того, таблетки $Du_2O_3 \cdot HfO_2$ имеют более высокую физическую эффективность (Ti заменен на Hf), лучшие теплофизические характеристики, более высокую радиационную стойкость. Но, принимая во внимание более низкую исходную физическую эффективность поглощения нейтронов у титаната диспрозия и наличие у гафната диспрозия исходной флюоритной структуры, которая, согласно литера-

турным данным [3], имеет более высокую радиационную стойкость, делает гафнат диспрозия более привлекательным поглощающим материалом. Также в системе $Du_2O_3 \cdot HfO_2$ имеются два вида поглощающих ядер Du и Hf, что дополнительно увеличивает физическую эффективность материала.

Для повышения исходной физической эффективности поглощающих элементов для реакторов на тепловых нейтронах необходимо либо увеличивать плотность поглотителя путем замены порошка титаната диспрозия таблетками, либо разработкой новых поглощающих материалов с дополнительным поглотителем. Такими материалами являются порошковые композиции $Du_2O_3 \cdot HfO_2 + B_4C$ и таблетки гафната диспрозия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.В.И. Ряховских, В.М. Шмелев, В.М. Чернышев, А.В. Щеглов. Современное состояние разработки и производства органов регулирования ядерных реакторов ВВЭР-1000 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1997, в. 1(65), 2(66), с. 110–118.
- 2.В.Д. Рисованый, Е.Е. Варлашова, С.Р. Фридман, В.Б. Пономаренко, А.В. Щеглов. Сравнительные характеристики поглощающих кластерных сборок ВВЭР-1000 и PWR // *Атомная энергия*. 1998, т. 84, в. 6, с. 508–513.
- 3.Е.Б. Перова, Л.Н. Спиридонов, Л.Н. Комисарова. Фазовые равновесия в системе $HfO_2 - Du_2O_3$ // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1972, т. 8, №10, с. 1878.

НОВІ ПЕРСПЕКТИВНІ ПОГЛОНАЮЧІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЯДЕРНИХ РЕАКТОРІВ НА ТЕПЛОВИХ НЕЙТРОНАХ

В.Д. Рисованый, А.В. Захаров, О.М. Муралева

Запропоновані як нові перспективні поглинаючі матеріали таблетки титанату та гафнату діспрозія, а також порошкові композиції на основі гафната діспрозія та карбіда бору. Досліджені вихідні властивості матеріалів, наведені результати реакторних випробувань та після реакторних досліджень ампул з таблетками титанату та гафнату діспрозію.

NEW ADVANCED ABSORBING MATERIALS FOR THERMAL REACTORS

V.D. Risovany, A.V. Zakharov, E.M. Muraleva

Tablets of dysprosium titanate, tablets of dysprosium hafnium and powder compositions on basis of dysprosium hafnium and boron carbide are offered as new advanced absorbing materials. The initials properties of these materials are investigated and some results of reactor tests and post irradiation examinations of ampoules with dysprosium titanate and dysprosium hafnium tablets are given.