

Композиционные материалы для биологической защиты транспортных ядерных энергетических установок от нейтронного излучения

Карнаухов А.В., Ястребинский Р.Н, Ястребинская А.В..

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Патентные исследования показали, что для защиты от нейтронного излучения широкое применение нашли материалы на основе полимеров и, в первую очередь, полиэтилена и полипропилена. Благодаря высокому содержанию водорода они эффективно ослабляют нейтронное излучение.

Так материал «Нейтростоп» на основе полиэтилена с примесью бора 3,5-4,5%, выпускаемый в настоящее время ЗАО «Эра-АЭС» (г. Москва), эффективно ослабляет быстрые нейтроны. Однако при этом имеет относительно низкую температуру эксплуатации и уже свыше 100 °С подвержен температурному старению.

Полипропилен обладает более высокой теплостойкостью и прочностью по сравнению с полиэтиленом. Полипропилен более стоек в воде, его водопоглощение и паропроницаемость ниже, чем у полиэтилена. В отличие от последнего он, по литературным данным [1], может длительное время эксплуатироваться при температурах 130 – 140 °С. Известны композиции полипропилена, наполненные порошкообразным графитом [патент РФ №2103286, №2160290], композиции полипропилена и сополимера пропилена с этиленом, наполненные нитридом бора БНС-17-1, БНС-17-2, БНС-18-1, БНС-18-2 [ТУ 2243-032-05796653-97]. Однако температура эксплуатации данных композитов ограничивается 230 °С, что не удовлетворяет условиям эксплуатации транспортных ЯЭУ, где рабочая температура защиты реактора составляет 300 - 350 °С. Кроме того, полипропилен достаточно сложен в переработке.

Компанией Quadrant Engineering Plastic Products (г. Тилт, Tielt, Бельгия) разработан полиэтилен низкого давления (ПЭНД), содержащий 5% элементарного бора. Этот материал обеспечивает защиту от проникающей радиации. Материал может использоваться при оборудовании радиологических кабинетов, в центрах по исследованию ядерной энергии. Однако, по оценкам специалистов, материал подвержен значительному температурному старению в области 250 - 300 °С.

Компания GE Plastics (Нидерланды) начала производство новой серии компаундов с высоким удельным весом (HSG), которые могут использоваться вместо свинца в тех отраслях промышленности, где необходима защита от проникающей радиации. В основе компаундов LNP Thermocomp HSG лежит нейлон-6, армированный вольфрамом, который гораздо менее токсичен, чем свинец. Помимо поглощающих свойств, компаунды LNP Thermocomp HSG обладают высокими показателями жесткости и ударопрочности. Однако данные компаунды не удовлетворяют условиям эксплуатации транспортных ЯЭУ (наличия газовыделения и дефектов структуры при длительном облучении) и могут быть использованы в рентгеновских установках для медицинских целей.

Гидрид титана является наиболее перспективным материалом биологической защиты корабельных ядерно-энергетических установок (ЯЭУ) нового поколения благодаря высоким защитным характеристикам по отношению к нейтронному излучению. В сравнении с наполненными полимерами гидрид титана имеет более высокие температуры эксплуатации и допустимый флюенс нейтронов. На основе гидрида титана в настоящее время разработаны и внедрены в промышленность четыре материала: брикетированный гидрид титана, порошок гидрида титана, крошка гидрида титана и компактный гидрид титана. Брикетированный гидрид титана, получаемый путем прессования порошка, и сам порошок (смесь гидрида титана с карбидом бора) имеют сравнительно низкую температуру эксплуатации (до 200 °С), что ограничивает их

использование в защите транспортных ЯЭУ. Компактный гидрид титана, получаемый методом сквозного насыщения титановых заготовок водородом, имеет существенно более высокую термическую и радиационную стойкость. Однако он не поддается механической обработке, в результате чего при формировании блоков защиты возникает необходимость в заполнении образующихся зазоров и полостей равноценным материалом. Используемая для этих целей крошка гидрида титана содержит до 5 % мелкой пылевидной фракции (менее 0,2 мм), которая является пожаро- и взрывоопасной, а также основным источником выделения водорода при высоких рабочих температурах эксплуатации.

В связи с этим необходима разработка высококонструкционного материала на основе гидрида титана, позволяющего упростить технологию монтажа защиты транспортных ЯЭУ, улучшить ее качество и снизить стоимость.

Для решения поставленной задачи в работе используется дробь гидрида титана плотностью $3,8 \text{ г/см}^3$ и содержанием водорода 3,6% масс., полученная на основе высококачественного порошка гидрида титана в аппарате с прямым нагревом в присутствии ПАВ. Проведенные испытания показали, что гидрид титана в виде дроби более прочен, не имеет микротрещин, не растрескивается в процессе работы, не образует мелкой взрывоопасной фракции и имеет более высокую температуру эксплуатации. Термостойкость дроби позволит использовать материалы на ее основе в защите, в условиях температурного режима, непосредственно после корпуса реактора. Модифицирование дроби гидрида титана борсодержащими материалами, имеющими большое сечение поглощения нейтронов в тепловой и надтепловой областях спектра, является одним из способов улучшения ее защитных характеристик и термической устойчивости. Полученные на основе дроби композиционные материалы на цементном вяжущем не имеют перечисленных недостатков полимерных материалов и сохраняют свои высокие эксплуатационные характеристики в интервале температур 350 – 400 °С, что определяет их эффективное использование для биологической защиты транспортных ядерных энергетических установок.

Разработаны состав и метод получения высоко-конструкционного композиционного материала защиты от нейтронного излучения на основе модифицированной дроби гидрида титана. Получен композиционный материал нейтронной защиты, обладающий следующими характеристиками: плотность материала после 28 сут. твердения при температуре 20 °С – $3,35 \text{ г/см}^3$; плотность высушенного при 110 °С материала – $3,32 \text{ г/см}^3$; плотность высушенного при 300 °С материала – $3,3 \text{ г/см}^3$; предел прочности при сжатии после 28 сут. твердения при температуре 20 °С – 54 МПа; прочность при сжатии после сушки при 110 °С – 58 МПа; прочность при сжатии после термообработки при 300 °С – 51 МПа; рабочая температура эксплуатации – 400-500 °С.

Для принятия решения об использовании разработанных материалов для биологической защиты транспортных ядерно-энергетических установок (ЯЭУ) в рамках ОСТ В95.548-2001 [1] были получены достаточно полные и достоверные данные об основных свойствах разработанных материалов, применительно к длительным условиям их эксплуатации.

Методики экспериментов: Теплофизические, прочностные, технологические характеристики, а также пожаровзрывоопасность материалов защиты определяли согласно действующих стандартов. Исследование химического состава материалов защиты проводили с использованием рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и термогравиметрического методов анализа. Исследование кинетики газовыделения проводили в атмосфере кислорода и атмосфере водяного пара на экспериментальной установке с замкнутой системой массообмена. Анализ газовой смеси проводили хроматографическим методом. По данным о процессах газовыделения и термогравиметрического анализа определили содержание физически и химически связанной воды в композите на основе модифицированной дроби гидрида титана (КМДГТ).

Вымывание хлоридов и фторидов из КМДГТ определяли фототурбидиметрическим методом, вымывание щелочных металлов кондуктометрическим методом.

Экспериментальные результаты: Исследованы прочностные, теплофизические, технологические свойства материалов защиты в интервале рабочих температур в течение 500, 1000, 5000 ч нагрева.

Тепловой коэффициент линейного расширения материалов защиты при их длительной термообработке при 300 °С снижается для КМДГТ с $51,2 \cdot 10^{-7}$ до $42,3 \cdot 10^{-7}$ м · град⁻¹. В интервале температур от 20 до 300 °С коэффициент теплопроводности увеличивается с 4,31 до 5,44 Вт/(м·К). Удельная эффективная теплоемкость уменьшается с 1,022 до 0,961 кДж/(кг·К).

Проведенные исследования позволили установить последовательность компоновки защиты ЯЭУ на АПЛ: первый или промежуточный контур защиты - материал на основе МК, внешний контур защиты – материал на основе КМДГТ. Установлена совместимость материалов защиты с основными конструкционными материалами при рабочей температуре.

Исследованы изменения геометрии, плотности, массы и объема материалов защиты после при 300 °С в атмосфере воздуха в течении 500, 1000 и 5000 ч. Установлено постоянство данных характеристик для разработанных материалов.

Проведены исследования прочностных характеристик образцов композиционных материалов и изменение их химического состава при длительных термических нагрузках. Установлено, что в процессе термообработки изменение химического состава композитов практически не происходит.

Длительная термообработка изменяет геометрию КМДГТ в пределах 0,35%, а плотность и массу в пределах 1,2%. Прочность на сжатие снижается на 18% с 43 до 36 МПа. При этом остаточная прочность на сжатие композитов даже при выдержке в течении 5000 часов составляет не менее 30 МПа, что соответствует требованиям к материалам конструкции защиты транспортных ЯЭУ, которые составляют не менее 19 МПа.

Изменение химического состава композитов КМДГТ в процессе термообработки практически не происходит. Однако, при этом происходит ступенчатое удаление связанной воды в пределах 2,5%.

Исследована кинетика газовыделения и потери водорода в интервале рабочих температур в течение 200, 500, 1000 ч нагрева в атмосфере воздуха и в атмосфере водяного пара. Установлено, что при длительном нагреве КМДГТ при 300 °С газовыделение обусловлено выделением паров воды, а водород и углекислый газ практически не выделяются. Газовыделение при термообработке металлокомпозита МК отсутствует.

Длительный нагрев материалов защиты при 300 °С приводит к выделению из КМДГТ $1,971 \cdot 10^{-4}$ см³/г СО₂ и $1,312 \cdot 10^{-5}$ см³/г Н₂. Содержание химически связанной воды в КМДГТ составляет 0,02 %.

Исследовано вымывание фторидов, хлоридов и щелочных металлов, а также водопоглощение, изменение геометрии и прочности образцов материалов защиты при их длительном пребывании в морской и пресной воде при разных температурах.

Вымывание хлоридов в КМДГТ при 100 °С составляет 0,736 мг/г, а фторидов 0,0087 мг/г. Вымывание щелочных металлов из КМДГТ в пресной воде составляет 0%, а в морской воде 2,8% (при 100 °С). Водопоглощение, изменение объема и прочности на сжатие КМДГТ в пресной воде составило, соответственно, 3,11%, 0% и 11,34% (при 20 °С) и 4,18%, 2,01% и 8,22% (при 100 °С); в морской воде, соответственно, 1,42%, 1,73% и 2,12% (при 20 °С) и 5,33%, 3,11% и 9,36% (при 100 °С).

Исследованы пожаро-, взрыво- и токсико-гигиеническая безопасность разработанных материалов защиты в аварийных условиях эксплуатации. Разработанные материалы защиты относятся к группе негорючих материалов (пожаровзрывобезопасны) и обладают токсико-гигиенической безопасностью.

Выводы: Проведенные в рамках ОСТ В95.548-2001 исследования показали, что разработанные композиционные материалы, благодаря своим высоким физико-механическим и эксплуатационным свойствам, могут быть использованы в качестве конструкционных материалов биологической защиты транспортных ЯЭУ. Кроме того, материалы защиты могут быть использованы при оборудовании радиологических кабинетов, в центрах по исследованию ядерной энергии.

Литература:

1. ОСТ В95.548-2001 «Стандарт отрасли. Материалы биологической защиты транспортных ядерно-энергетических установок. Порядок проведения НИР и постановка материалов на производство».- Введ. 13.03.2002. – М.: Министерство РФ по атомной энергии, 2002.- 10 с.