

## **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<sup>-1</sup>. 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 кинетики 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  $1,971 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г СО<sub>2</sub> и  $1,312 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/г Н<sub>2</sub>. 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.