

УДК 621.039.56

ПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЕВРОПИЯ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Рисованый В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П.

*Открытое акционерное общество «Государственный научный центр –
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
Димитровград-10, e-mail: kep@niiar.ru*

Представлены некоторые характеристики поглощающих материалов на основе европия: ядерные свойства, структура, физико-механические свойства, радиационная стойкость и возможности их использования в инновационных реакторах на быстрых нейтронах. Предложены двухцелевые органы регулирования, после эксплуатации которых сердечник может быть использован в виде источника мощного гамма-излучения. Для обоснования возможности использования в инновационных ядерных реакторах на быстрых нейтронах поглощающих материалов на основе европия в статье представлены: ядерные свойства, структура полуторного оксида европия кубической (С-форма), моноклинной (В-форма), гексагональной (А- и Н-формы), основные физико-механические свойства и характеристики радиационной стойкости. Для этих реакторов предложены двухцелевые органы регулирования, после эксплуатации которых сердечник может быть использован в виде источника мощного гамма-излучения. Кардинальным решением этой проблемы является создание специальных конструкций органов регулирования, в которых поглощающий сердечник состоит из набора блоков, которые представляют собой заключенные в герметичную оболочку таблетки из европийсодержащих материалов – оксид европия либо композиция $\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Co}$. Конструкция такого органа регулирования должна быть разборной и позволять дистанционно в условиях защитных камер производить извлечение блоков для последующего формирования традиционных гамма-источников.

Ключевые слова: европий, свойства, структура, радиационная стойкость, быстрые реакторы, двухцелевые стержни, гамма-источники

EU-BASED ABSORBING MATERIALS FOR INNOVATIVE FAST NEUTRON REACTORS

Risovany V.D., Zakharov A.V., Klochkov E.P

*SSC RIAR JSC, Open joint-stock company «the State centre of science –
Scientific research institute of nuclear reactors», Dimitrovgrad-10, e-mail: kep@niiar.ru*

Some characteristics of absorbing materials on the basis of europium are presented: nuclear properties, structure, physicomachanical properties, radiating firmness and possibilities of their use in innovative reactors on fast neutrons. Dual-purpose bodies of regulation after which operation the core can be used in the form of a source of powerful gamma radiation are offered. In order to justify possibility of using Eu-based absorbing materials in innovative fast reactors, the article presents: nuclear properties, Eu sesquioxide structure of cubic form (C-form), monoclinic form (B-form), hexagonal form (A & H forms), primary physical and mechanical properties and irradiation resistance characteristics. Two-purpose control rods are proposed for these reactors. After operation fuel meat can be used as a powerful gamma emission source. The comprehensive solution is to develop special design control rods with a fuel meat consisting of a set of blocks. The blocks are sealed pellets made of Eu-containing materials – europium oxide or $\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Co}$ composition. The design of this control rod should be dismountable and allow the remote removing of blocks in a hot cell for further production of traditional gamma - sources.

Keywords: europium, properties, structure, irradiation resistance, fast reactors, two-purpose control rods, gamma sources

Возможности существующих стержней, использующих в качестве поглотителя нейтронов карбид бора практически исчерпаны. Ресурс их ограничен максимальным выгоранием (40–50)% изотопа ^{10}B . Создание новых конструкций на основе карбида бора, обеспечивающих требуемые высокие ресурсные возможности, весьма проблематично [1].

В стержнях СУЗ инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах целесообразно рассмотреть использование поглощающих материалов на основе европия. Практически это единственный элемент после изотопа ^{10}B , который имеет достаточно высокие сечения поглощения

в спектре быстрых нейтронов. Европий образует при поглощении нейтронов цепочку дочерних изотопов с более высокими сечениями поглощения, чем исходные изотопы ^{151}Eu и ^{153}Eu [2, 3]. За 10 лет эксплуатации в стержнях СУЗ его физическая эффективность заметно не снижается. Накоплен положительный опыт эксплуатации в ядерных реакторах стержней регулирования на основе оксида европия и дисперсий оксида европия в металлических матрицах. Эти материалы практически не распухают при реакторном облучении до температур (1100–1200)°С. С переходом на новые конструкционные материалы, ресурс изделий может превысить 10 лет. Накопление в ев-

ропии высокоактивных и долгоживущих радионуклидов ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu , может быть использовано путем создания «двух-целевых» стержней СУЗ.

Ядерные свойства европия

Природный европий состоит из стабильных изотопов ^{151}Eu и ^{153}Eu с массовым содержанием 47,8 и 52,2% соответственно [2, 3]. Поглощая нейтрон, эти изотопы образуют другие изотопы европия, также имеющие высокие сечения поглощения. На рис. 1 показана схема взаимодействия

с нейтронами и последующего распада нуклидов европия. Характерно, что конечным продуктом распада является гадолиний, в частности ^{155}Gd , имеющий сечение поглощения более чем в 10 раз выше, чем изотопы европия. По способности сохранять высокую физическую эффективность при захвате нейтронов европий – наилучший поглотитель из всех известных [2, 3]. При длительном облучении физическая эффективность поглощающих материалов на основе европия изменяется незначительно (рис. 2).

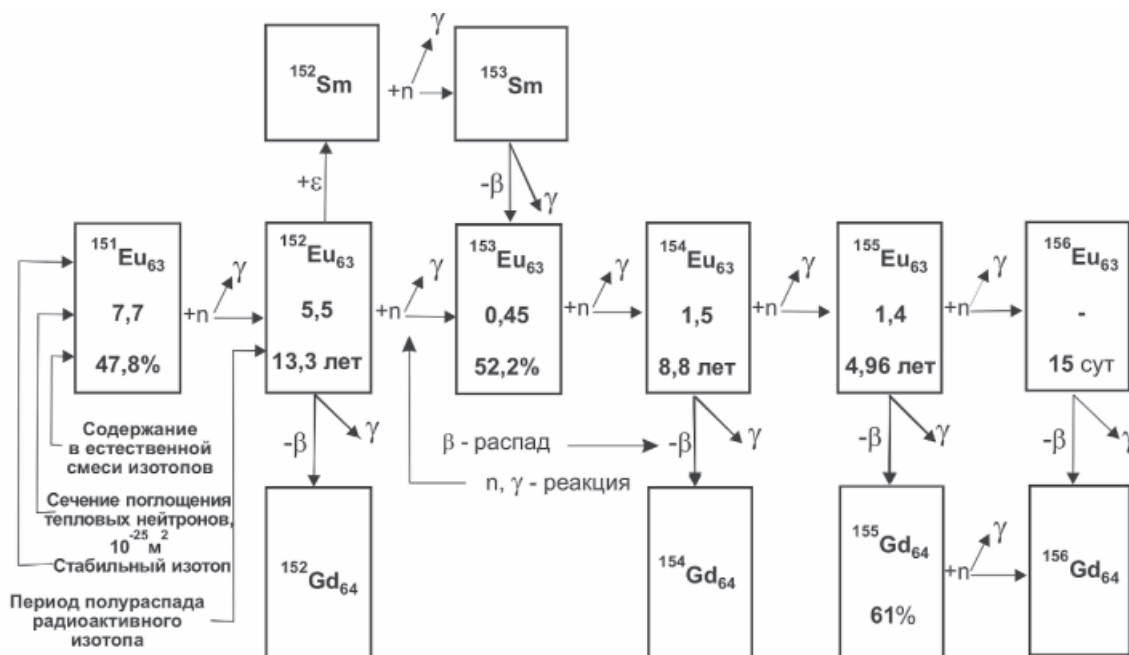


Рис. 1. Схема взаимодействия с нейтронами и последующего распада радиоактивных изотопов европия

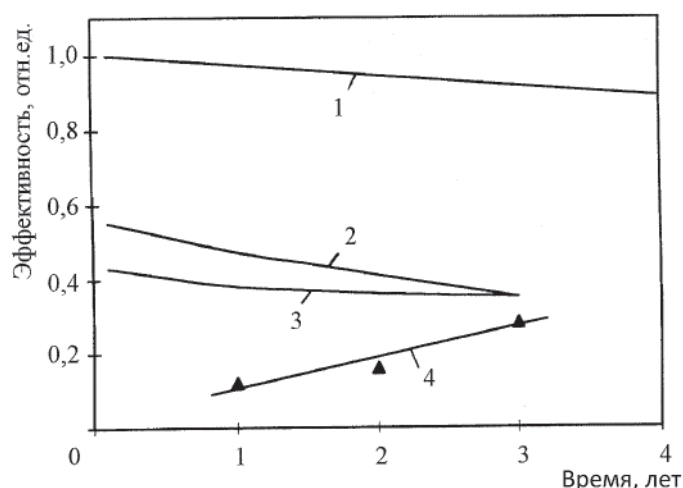


Рис. 2. Изменение эффективности европия и его изотопов от времени облучения [2]: общая эффективность (1); ^{151}Eu (2); ^{153}Eu (3); $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ (4)

Структура и физико-механические свойства оксида европия

Наиболее доступное соединение европия – полупрозрачный оксид Eu_2O_3 . Структура полупрозрачного оксида европия имеет ряд

модификаций (рис. 3): низкотемпературную кубическую (С-форма), моноклинную (В-форма), гексагональную (А- и Н-формы) и модификацию с неизвестной структурой (Х-форма) [3, 4].

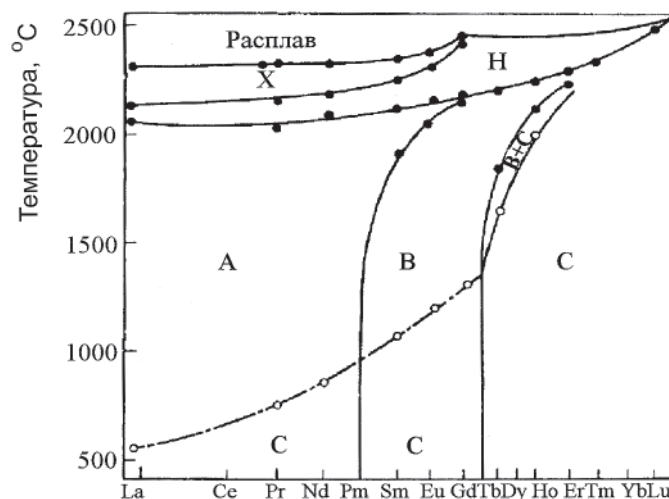


Рис. 3. Диаграммы фазовых превращений в оксидах лантаноидов

Наиболее изучены кубическая и моноклинная структуры оксида европия, нашедшие практическое применение в ядерной технике.

Низкотемпературная форма оксида европия (С-форма) имеет кубическую кристаллическую решетку типа Mn_2O_3 с пространственной симметрией $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Параметр кристаллической решетки С-формы Eu_2O_3 составляет 1,0869 нм, теоретическая плотность 7,283 г/см³.

Моноклинная структура (В-форма) оксида европия имеет пространственную симметрию C_2/m . Элементарная моноклинная ячейка содержит шесть молекул Me_2O_3 . Параллельно плоскости XY в этой структуре слои атомов кислорода чередуются со слоями атомов металла В моноклинной форме каждый атом металла имеет семь соседних атомов кислорода. Координация вокруг атома металла может быть представлена в виде искаженного октаэдра с седьмым атомом кислорода вдоль оси третьего порядка [2, 3]. Параметры элементарной моноклинной ячейки Eu_2O_3 следующие: $a = 1,412$ нм, $b = 0,3604$ нм, $c = 0,9901$ нм, $\beta = 99,98^\circ$, пикнометрическая плотность 7,99 г/см³.

Интерес для ядерной техники представляет оксид европия моноклинной модификации (табл. 1).

Радиационная стойкость

Из-за низкой теплопроводности и большого энерговыделения при облучении

в изделиях из оксида европия происходит разогрев до высоких температур с большим градиентом по сечению. Размерная стабильность спеченных цилиндрических таблеток оксида европия при облучении практически не зависит от флюенса нейтронов, а определяется температурой испытаний и температурным градиентом по объему образца. Линейное распухание (табл. 2) образцов не превышает 1% при максимальной температуре облучения, не превышающей 1450–1500 °С в любой точке и при температурном градиенте по радиусу образца до 45 °С/мм, что, как правило, достигается при использовании образцов диаметром не более 9–11 мм. После облучения в реакторе БОР-60 до флюенса быстрых нейтронов $F = 1,05 \cdot 10^{23}$ см⁻² образцы Eu_2O_3 сохранили форму и целостность, а их диаметр увеличился не более, чем на 1%, в основном из-за растрескивания (рис. 4, а). Трещины распространяются от центра к поверхности.

При градиенте температур 40–45 °С/мм в таблетках Eu_2O_3 при реакторном облучении возникают термические напряжения свыше 150 МПа. Поскольку изделия из оксида европия хрупкие, этого напряжения достаточно для их растрескивания. При более высоких напряжениях происходит фрагментация таблеток (рис. 4, б). Микроструктура оксида европия и его пористость не претерпевают существенных изменений (рис. 5, б).

Таблица 1

Основные физико-механические свойства оксида европия В-формы

Температура плавления, °С	2050–2330
Температура полиморфного превращения С→В, °С	1075
Плотность, г/см ³	7,99
Теплоемкость, Дж/(моль·К):	
при температуре 20 °С	119,08
1000 °С	151,13
Теплопроводность, Вт/(м·К):	
при температуре 20 °С	3,42
900 °С	2,20
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	10,35–10,50
Термодинамические свойства:	
S [°] ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	148,77
ΔH [°] ₂₉₈ , Дж/моль	-1649,4
Gr [°] ₂₉₈ , Дж/моль	118,98
Электрические свойства при 1107 °С:	
удельное электрическое сопротивление, Ом·м	10
диэлектрическая проницаемость, Ф/м	10,2
энергия активации, эВ	1,84
ширина запрещенной зоны, эВ	4,5
Модуль Юнга, МПа	133000
Коэффициент Пуассона	0,25
Механические свойства*, МПа:	
микротвердость	1800–2200
предел прочности на сжатие	250–300

Пр и м е ч а н и е . * Данные получены авторами настоящей работы. Все характеристики приведены для таблеток плотностью примерно 6,85 г/см³.

Таблица 2

Размерная стабильность образцов Eu₂O₃ при реакторном облучении [2, 3]

Флюенс нейтронов (E > 0,1 МэВ), ·10 ²¹ см ⁻²	Температура образца, °С		Температурный градиент, °С/мм	Увеличение диаметра, %	Состояние образцов
	на поверхности	в центре			
0,22	890-930	1350–1390	45	0	1–2 макротрещины
0,39	760-800		55	-	Разрушены
1,4	920–960	1210–1250	55	0,5	Трещины, фрагментация
2,72	1100–1140	1380–1420	80	4-5	Разрушены, диссоциация
70,0	390–440	1800–1850	60	0,6	1–2 макротрещины
80,0	630–680	660–700	45	1,0	То же
105,0	630–680	840–890	45	1,0	То же

Облучение увеличивает разупорядоченность кристаллической структуры оксида европия, что выражается в уменьшении интенсивности и в размытии рентгеновских пиков на дифрактограммах. Облучение до флюенса нейтронов 2·10²¹ см⁻² (E > 0,1 МэВ) при температуре 600–900 °С привело к зна-

чительной аморфизации кристаллической структуры оксида европия.

Гамма-источники на основе радионуклидов европия

Поглощающие материалы на основе европия обеспечивают длительную и высоко-

эффективную работу органов регулирования различных типов ядерных реакторов. Основным недостатком европийсодержащих материалов – высокая наведенная гамма-активность

из-за накопления долгоживущих высокоактивных радионуклидов ^{152}Eu и ^{154}Eu . Это свойство может быть использовано при создании на их основе гамма-источников.

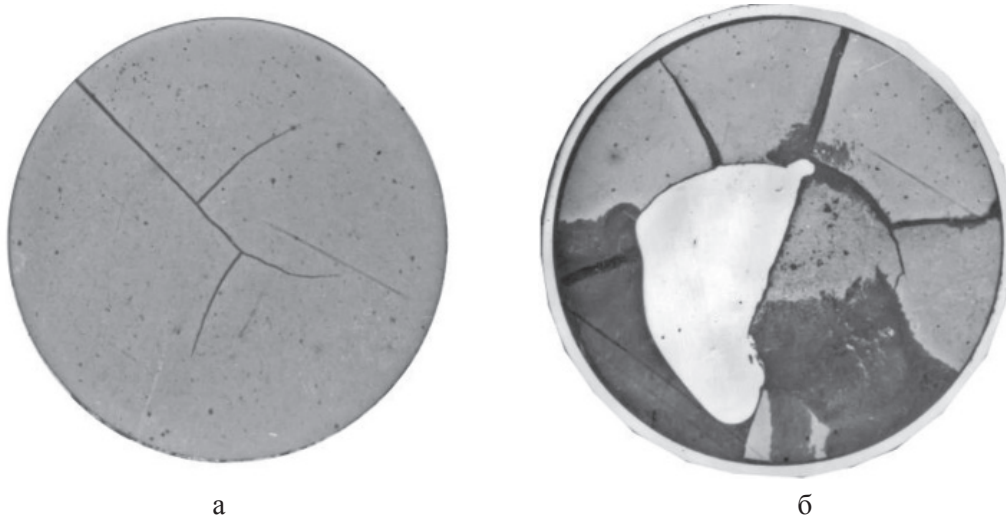


Рис. 4. Поперечные сечения таблеток Eu_2O_3 после реакторного облучения, $\times 5$:
 а – $F = 1,05 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$, $t = 630 \dots 890 \text{ }^\circ\text{C}$; б – $F = 1,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, $t = 920 \dots 1420 \text{ }^\circ\text{C}$

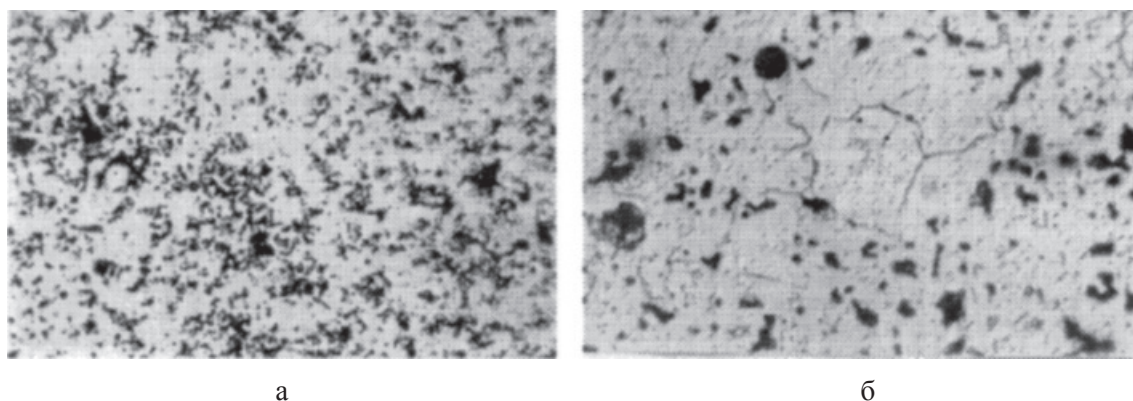


Рис. 5. Структура оксида европия до (а) и после (б) реакторного облучения, $\times 100$:
 $F = 1,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, $t = 920 \dots 1420 \text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Преимущества радионуклидов европия, особенно ^{152}Eu и ^{154}Eu , следующие:

- большой период полураспада, который для ^{152}Eu в 2,5 раза выше, чем для ^{60}Co ;
- высокое сечение поглощения тепловых нейтронов;
- возможность наработки радионуклидов в органах регулирования всех типов ядерных реакторов, в том числе и на быстрых нейтронах;
- высокая радиационная стойкость и химическая стабильность оксида европия как исходного материала для производства радионуклидов;
- относительно невысокая стоимость в случае использования отработавших органов регулирования с поглощающими материалами на основе европия.

Радионуклиды европия уступают ^{60}Co в жесткости γ -квантов, несмотря на то, что четвертая часть γ -квантов ^{152}Eu имеет более высокую энергию (1,405 МэВ) по сравнению с ^{60}Co (1,333 и 1,172 МэВ). Однако данное различие может быть скомпенсировано временем экспозиции.

С учетом опыта по изучению радиационных свойств дисперсионных композиций несомненный интерес представляет композиция $\text{Co} + \text{Eu}$ с различным массовым содержанием компонентов. После длительного облучения таблетки сохранили целостность, размеры и структуру.

Для комбинированного поглотителя $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Co}$ следует отметить два момента.

Во-первых, при использовании материала $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Co}$ в качестве поглотителя

в органах регулирования, а затем в качестве гамма-источника для обеспечения необходимой физической эффективности поглощения нейтронов органами регулирования в тепловых ядерных реакторах минимальное содержание оксида европия должно составлять 15–20 %.

Во-вторых, физическая эффективность органа регулирования и активность гамма-источника во многом зависят от геометрических размеров, конструкции и массы материалов, из которых готовят образцы поглощающего сердечника и гамма-источника. Для реакторов на быстрых нейтронах для сохранения необходимой физической эффективности добавка кобальта в оксид европия не должна превышать 25 %.

Двухцелевые органы регулирования

Использование существующих облученных в ядерных реакторах конструкций органов регулирования с поглощающими материалами на основе европия в существующих гамма-установках не представляется возможным. Это обусловлено большими габаритами изделий и невозможностью их безопасной разделки на требуемые фрагменты для изготовления гамма-источников. Для полномасштабных органов регулирования необходимо создавать специальные установки и такой опыт имеется на Белоярской АЭС и в ОАО «ГНЦ НИИАР».

Кардинальным решением этой проблемы является создание специальных конструкций органов регулирования, в которых поглощающий сердечник состоит из набора блочков, которые представляют собой заключенные в герметичную оболочку таблетки из европийсодержащих материалов – оксид европия либо компози-

ция $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Co}$. Конструкция такого органа регулирования должна быть разборной [5] и позволять дистанционно в условиях защитных камер производить извлечение блочков для последующего формирования традиционных гамма-источников.

Заключение

Многолетний опыт эксплуатации органов регулирования с поглощающими материалами в виде оксида европия и оксида европия с металлическими добавками, в частности, кобальта в различных типах ядерных реакторов позволяет создать изделия нового поколения для инновационных ядерных реакторов, которые должны отличаться повышенными технико-экономическими характеристиками и ресурсом.

Предлагаемые конструкции органов регулирования позволяют обеспечить надежную длительную работу ядерных реакторов и после завершения эксплуатации провести утилизацию изделий путем изготовления гамма-источников, которые имеют меньшую стоимость по сравнению с источниками на основе радионуклидов ^{60}Co и большее время работы в гамма-установках.

Список литературы

1. Рисованый В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П., Гусева Т.М. Бор в ядерной технике. – Димитровград: НИИАР, 2003. – 344 с.
2. Risovany V.D., Klochkov E.P., Ponomarenko V.B., Zakharov A.V. – 2nd edition, revised and added. – Dimitrograd: FSUE «SSC RF RIAR» 2004. – 306 p.
3. Беляев Р.А. и др. Свойства окислов европия. – М.: Атомиздат, 1974. – 52 с.
4. Беляев Р.А. и др. Поглощающие материалы на основе европия // Сборник трудов. – М.: НПО «Энергия», 1975. – № 2. – С. 482–504.
5. Клочков Е.П., Рисованый В.Д., Ванеев Ю.Е. и др. Источник гамма-излучения: патент России № 2234155. Зарегистрирован в реестре изобретений 10.08.2004 г.