

Ядерные физические свойства циркониевых сплавов Э-110 и Э-635 в условиях длительного нейтронного облучения в реакторе ВВЭР-1000

Д. А. Блохин, В. М. Чернов, А. И. Блохин, Н. А. Демин, И. В. Сипачев

На основе базового расчётного комплекса ACDAM, включающего библиотеки рекомендованных микроскопических сечений нейтронных реакций, активационных сечений и распадных данных, для циркониевых сплавов типа Э-110 (Zr – Nb) и Э-635 (Zr – Nb – Sn – Fe) рассчитаны динамика накопления (изменения) концентрации легирующих и примесных элементов, включая водород и гелий, первичной радиационной повреждаемости и радиоактивности при облучении до 50 лет в нейтронном спектре реактора деления ВВЭР-1000 и спада радиоактивности (охлаждения) в течение времени до 1000 лет после прекращения облучения. Сплавы Э-110 и Э-635 при облучении более 4 лет не относятся к классу малоактивируемых, их нельзя рециклировать для повторного применения и необходимо захоранивать на время более 1000 лет.

Ключевые слова: сплавы циркония, Э-110, Э-635, нейтронное облучение, активация, трансмутация.

Using a computational system ACDAM, which includes the recommended microscopic activation neutron cross section library ACDAM/ACT, decay data library ACDAM/DEC and radiation damage library (displacement per atom) ACDAM/DDDL, for the zirconium alloys E-110 (Zr – Nb) and E-635 (Zr – Nb – Sn – Fe) the concentration limits for the alloying elements and impurities and the dynamics of the primary radiation damage, activation and transmutation are calculated under long time neutron irradiation (up to 50 years) in the fission VVER-1000 reactor. The dynamics of induced activity and dose rate versus a cooling time up to 1000 years are investigated. The zirconium alloys E-110 and E-635 irradiated more than 4 years do not meet a “low activation material” criteria, they can not be put in a recycling process and are needed in waste disposal.

Keywords: zirconium alloys, E-110, E-635, neutron irradiation, activation, transmutation

Введение

В рамках программы АЭС-2006 (АЭС-2006М, ВВЭР-1000, СУПЕРВВЭР) [1, 2] ставится задача увеличения времени эксплуатации ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000 до 60 лет (оболочек твэлов до 6 – 7 лет) при условиях повышения безопасности и экологичности, в том числе и после вывода реакторов из эксплуатации. В указанной программе значительное место уделяется разработке усовершенствованных циркониевых сплавов, отличающихся повышенными функциональными свойствами. В России разработаны и используются циркониевые сплавы типа Э-110 (Zr – Nb) и Э-635 (Zr – Nb –

Sn – Fe) [3 – 5]. Указанные сплавы циркония хорошо удовлетворяют поставленным требованиям по ресурсности действующих и строящихся реакторов типа ВВЭР. Но необходима модификация или создание новых циркониевых сплавов в обеспечение режимов работы планируемых перспективных реакторов.

Одним из путей повышения функциональных свойств сплавов циркония является оптимизация их элементных составов по основным элементам и допустимым концентрациям примесных элементов. Представляется важным рассмотрение активации и изменений композиционных составов сплавов циркония Э-110 и Э-635 из-за ядерной трансмутации эле-

ментов при их длительных облучениях в нейтронных спектрах реакторов типа ВВЭР-1000. Одновременно интересно исследовать уровень первичной радиационной повреждаемости сплавов при длительных облучениях и спад наведённой активности (охлаждение) в сплавах после прекращения облучения. На основе комплекса ACDAM, создаваемого в Центре Ядерных Данных ГНЦ РФ ФЭИ [6, 7], исследовано среднесрочное (до 560 суток) облучение циркония и сплавов Э-110 и Э-635 нейтронными спектрами реактора типа ВВЭР-1000 [7, 8]. В данной работе на основе комплекса ACDAM [6] рассмотрены ядерно-физические свойства циркония и сплавов Э-110 и Э-635 при их длительном облучении в нейтронном спектре реактора типа ВВЭР-1000 [7, 8]. Изучение ядерно-физических свойств сплавов циркония в таком интенсивном спектре (активная зона ВВЭР-1000) при длительном облучении даёт информацию об асимптотических значениях радиационных характеристик сплавов, длительно облучаемых нейтронными спектрами других интенсивностей и доз (при близких групповых распределениях нейтронов по энергиям). В таблице приведены исходные композиционные составы циркониевых сплавов Э-110 и Э-635 [3–5].

Методика проведения расчетов изменения нуклидного состава материала в процессе нейтронного облучения

Радиационная стойкость материалов и трансмутация элементов зависят от вида полей нейтронного излучения, их мощности, энергетической формы и времени облучения. Для проведения исследований ядерно-физических свойств сплавов в процессе их длительного облучения в данной работе был использован базовый комплекс ACDAM [6]. Для этих целей библиотека ACDAM/ACT, входящая в состав комплекса ACDAM, была подготовлена в 175-групповом приближении (разбиение VITAMIN-J) и свернута в одnogрупповое представление по нейтронному спектру ВВЭР-1000. Основные методы расчета активации, трансмутации, первичной радиационной повреждаемости при облучении сплавов и спада их активности (охлаждения) представлены в [7–9]. При вычислении трансмутации и активации рассматриваемых материалов их масса равнялась 1 кг. Исходные концентрации легирующих и примесных элементов соответствуют их натуральным изотопным составам. Уровень мощности гамма-

Таблица

Расчетное изменение элементного состава (вес. %) сплава Э-110/Э-635 при облучении в течение 30, 40 и 50 лет в реакторе ВВЭР-1000. Выделены регламентируемые элементы

Элемент	Исходный состав Э-110/Э-635	Состав Э-110/Э-635 на конец облучения		
		30 лет	40 лет	50 лет
Be	0,003	0,00294/0,00294	0,00292/0,0292	0,0029/0,0029
C	0,02	0,02082/0,0211	0,02107/0,02144	0,02131/0,02176
N	0,006/0,008	0,00525/0,00699	0,00502/0,00669	0,0048/0,0064
O	0,10/0,14	0,09988/0,13983	0,09983/0,13978	0,09978/0,13969
F	0,003	0,00299	0,00299	0,00299
Al	0,008	0,00789/0,0074	0,00785/0,00736	0,00781/0,00733
Si	0,02	0,02012/0,02012	0,02016/0,02015	0,02019/0,02018
K	0,004	0,00467/0,00408	0,00485/0,00409	0,00502/0,00409
Ca	0,03/0,01	0,02887/0,00965	0,02851/0,00954	0,02816/0,00945
Ti	0,005	0,00506	0,00508	0,0051
Cr	0,02	0,01962	0,01959	0,01958
Mn	0,002/0,005	0,00103/0,00418	$8,6 \cdot 10^{-4}/4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,47 \cdot 10^{-4}/3,9 \cdot 10^{-3}$
Fe	0,05/0,5	0,05173/0,50255	0,05209/0,50287	0,05237/0,50305
Ni	0,02/0,007	0,02009/0,00755	0,02009/0,0078	0,0201/0,00815
Cu	0,005	0,00386/0,00382	0,00357/0,00352	0,00333/0,00326
Y		0,00117/0,00115	0,00154/0,00151	0,00188/0,00185
Zr	98,54312/96,7216	98,274/96,458	98,155/96,341	98,038/96,226
Nb	1,10	0,96565	0,90208	0,8401
Mo	0,005	0,55303/0,5455	0,74921/0,73926	0,94054/0,92823
Tc+Ru+Rh+Pd+Ag		0,00191/0,00189	0,0042/0,00416	0,0079/0,00875
Sn	— /1,40	— /1,38	— /1,37	— /1,37
Hf	0,05/0,01	0,01708/0,00342	0,01134/0,00227	0,00753/0,00151
Ta		0,00228/ —	0,0015/ —	$9,90 \cdot 10^{-4}/ —$
W		0,02864/ —	0,03233/ —	0,03332/ —
Os		0,00275/ —	0,00539/ —	0,00818/ —
Pb+Bi+Po	0,005 (Pb)	0,005	0,005	0,005

Концентрации следующих элементов (H, He, Li, B, Ne, Na, Mg, P, S, Cl, Ar, Sc, V, Co, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Cd, In, Sn (Э-110), Sb, Te, I, Xe, Er, Tm, Yb, Ta(Э-635), W(Э-635), Os(Э-635), Re, Ir, Pt, Au, Hg, Tl) менее 10^{-3} вес. %.

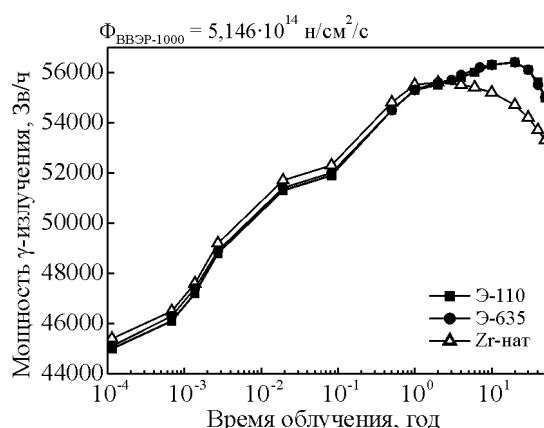


Рис. 1. Временные зависимости накопления наведенной гамма-активности для циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 в сравнении с чистым цирконием при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет.

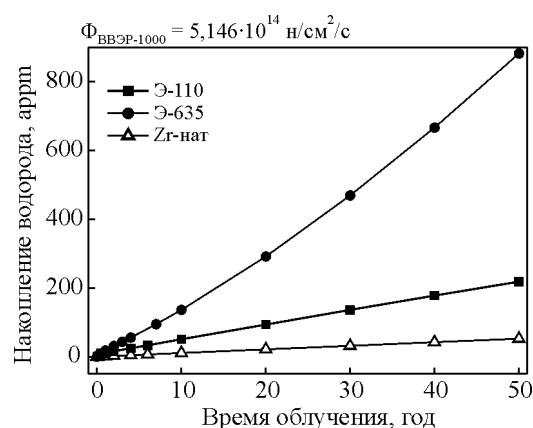


Рис. 2. Временные зависимости накопления водорода для циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 и чистого циркония при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет.

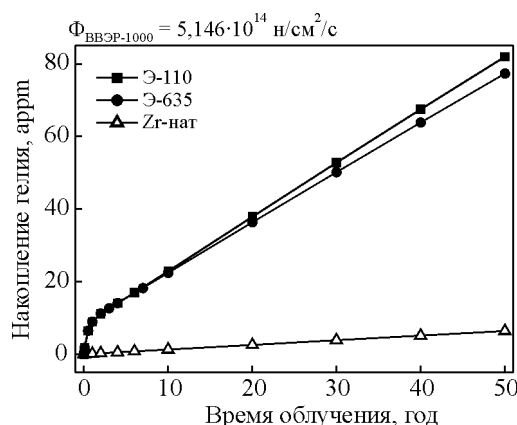


Рис. 3. Временные зависимости накопления гелия для циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 и чистого циркония при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет.

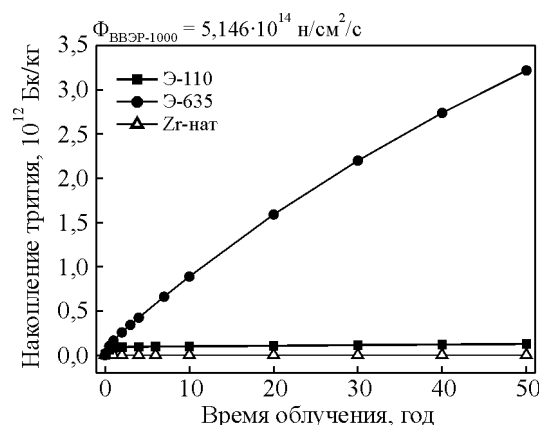


Рис. 4. Временная зависимость накопления трития для циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 и чистого циркония при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет.

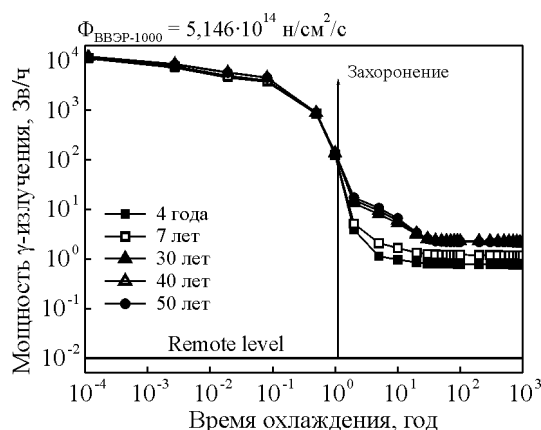


Рис. 5. Временная зависимость спада накопленной наведенной гамма-активности для циркониевого сплава типа Э-110 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 от 4 до 50 лет и времени охлаждения до 1000 лет. Горизонтальной линией показан уровень в 10 мЗв/ч (Remote level).

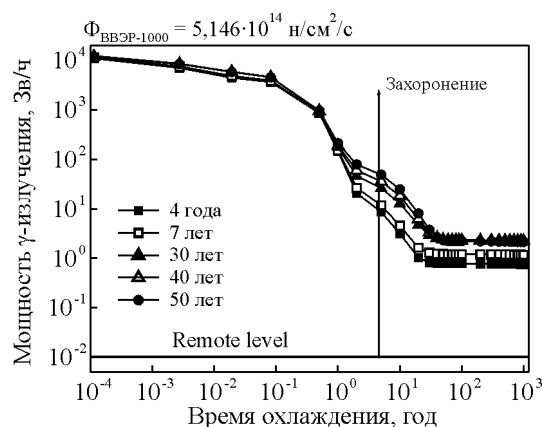


Рис. 6. Временная зависимость спада накопленной наведенной гамма-активности для циркониевого сплава типа Э-635 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 от 4 до 50 лет и времени охлаждения до 1000 лет. Горизонтальной линией показан уровень в 10 мЗв/ч (Remote level).

излучения в 10 мЗв/ч (Remote level) определяет уровень активности материала, выше которого материал должен рассматриваться как высокоактивный и требующий захоронения.

Основные результаты

Результаты расчетов изменения нуклидного состава и активационных свойств циркониевых сплавов Э-110 и Э-635 при их нахождении в нейтронных полях реактора ВВЭР-1000 для времен облучения до 50 лет представлены в таблице и рис. 1 – 6.

Влияние облучения на состав циркониевых сплавов Э-110 и Э-635

В таблице представлены расчетные изменения элементного состава циркониевых сплавов Э-110 и Э-635 при облучении в течение 30, 40 и 50 лет в реакторе ВВЭР-1000. Основными легирующими элементами, которые улучшают функциональные свойства Э-110 и Э-635, являются элементы ниобий, олово и железо. Поэтому в процессе длительного облучения, в результате которого происходят значимые изменения нуклидного состава циркониевых сплавов Э-110 и Э-635, и, в частности, изменения концентрации легирующих и примесных элементов, могут изменяться и их свойства.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

— в сплаве Э-110 концентрация базового элемента циркония немного уменьшается на 0,27 – 0,39 – 0,5 % при временах облучения в 30 – 40 – 50 лет, соответственно. Основной легирующий элемент ниобий уменьшается на 0,14 – 0,20 – 0,26 %, но в то же время концентрация молибдена существенно возрастает до 0,94 %. Концентрация железа возрастает незначительно. Концентрации кислорода и кремния остаются практически неизменными, водорода и гелия увеличиваются незначительно. Концентрации примесных элементов также изменяются как в сторону их увеличения (вольфрам), так и в сторону их уменьшения (гафний, хром, марганец, азот). Одновременно в составе сплава Э-110 образуются новые элементы, которые полностью отсутствовали в его исходном составе.

— в сплаве Э-635 концентрация базового элемента циркония уменьшается на 0,26 – 0,38 – 0,50 % при временах облучения 30 – 40 – 50 лет, соответственно. Легирующий элемент ниобий также уменьшается на 0,14 – 0,20 – 0,36 %, содержание молибдена возрастает на 0,54 – 0,73 – 0,92 %. Концентрация легирующего элемента олова уменьшается незна-

чительно, а железа — немного возрастает. Концентрация кислорода остается практически неизменной. Концентрации примесных элементов также изменяются как в сторону их увеличения, так и в сторону их уменьшения. Одновременно в составе сплава Э-635 образуются новые элементы, которые полностью отсутствовали в его исходном составе.

Полученные данные дают общую картину об уровне изменения элементного состава сплавов Э-110 и Э-635 за счёт ядерных трансмутаций при времени облучения в нейтронных полях реактора ВВЭР-1000 до 50 лет, что может служить основой при предсказании изменения функциональных свойств этих сплавов в процессе их длительного нахождения под нейтронным облучением.

Активация, наработка гелия и водорода в сплавах Э-110 и Э-635 в нейтронном спектре ВВЭР-1000

Следует отметить, что сплавы циркония Э-110 и Э-635 не являются малоактивируемыми материалами в нейтронных спектрах реакторов типа ВВЭР-1000 и их рециклирование для повторного использования после облучения длительностью более 4 лет практически невозможно (только длительное более 1000 лет хранение).

На рис. 1 представлены временные зависимости накопления наведенной гамма-активности для чистого циркония и циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет, соответственно. Полная активность сплавов Э-110 и Э-635 выше в сравнении с чистым цирконием, что обусловлено наличием легирующих и технологических примесных элементов в этих сплавах.

На рис. 2 – 3 представлены временные зависимости накопления водорода и гелия (аррм/кг) для чистого циркония и циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет. В начале облучения накопление водорода в сплавах Э-110 и Э-635 происходит, в основном, за счет ядерной реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, энергетический порог которой положителен. Отметим, что в исходном составе сплавов Э-110 и Э-635 азот присутствует в качестве примесного элемента. По мере выгорания изотопа N-14 концентрация азота в целом уменьшается, как это следует из табл. 1. Поэтому скорость накопления водорода уменьшается, и после 30 лет облучения его скорость очень мала. На начальном этапе облучения основным источником гелия является ядерная реакция на изотопе $^{10}\text{B}(n,\alpha)$, энергетический порог которой положителен. По мере его выгорания скорость накопления гелия умень-

шается и после примерно 8 – 10 лет облучения становится очень маленькой.

На рис. 4 представлена временная зависимость накопления трития (Бк/кг) для чистого циркония и циркониевых сплавов типа Э-110 и Э-635 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 до 50 лет. Наиболее интенсивно тритий образуется в сплаве Э-635. В целом можно заключить, что скорости его накопления практически постоянны и могут быть аппроксимированы линейной функцией.

На рис. 5 представлены временные зависимости остаточной гамма-активности для сплава Э-110 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 в течение 4, 7, 30, 40 и 50 лет. Из представленных на рисунке 5 результатов можно заключить, что сплав Э-110 относится к классу высокоактивируемых сплавов, для которых не достигается уровень “remote level” (10,0 мЗв/ч) при временах охлаждения вплоть до 1000 лет. Облученный сплав Э-110 при времени облучения более 4 лет не может быть рециклирован для повторного использования и подлежит только длительному захоронению.

Аналогичные результаты для сплава Э-635 при облучении в реакторе ВВЭР-1000 в течение 4, 7, 30, 40 и 50 лет представлены на рис. 6. В целом для облученного сплава Э-635 получены результаты и выводы, аналогичные сплаву Э-110.

Расчеты повреждающей дозы в цирконии и циркониевых сплавах

Для расчётов первичной повреждающей дозы (сна — смещений на атом) для циркония и его сплавов значения сечения “смещений на атом” были взяты из библиотеки ACDAM/DDDL [6], которые были подготовлены на основе оценённых нейтронных данных из библиотеки БРОНД-2.2 с использованием программы NJOY, в которой в качестве каскадной функции была взята модельная каскадная функция из NRT-стандарта [6, 10]. В качестве пороговой энергии выбивания атомов из узлов кристаллической решетки для всех элементов было значение 40 эВ [6]. Расчётные интегральные зависимости первичной радиационной повреждаемости DPA (сна) были получены в условиях неизменяющегося энергетического нейтронного спектра реактора ВВЭР-1000 и определяются выражением

$$DPA = K_d t,$$

где t — время облучения, годы, K_d — интегральная скорость накопления первичной радиационной повреждаемости, сна/год. Полученное значение коэффициента $K_d = 5,16$ сна/год несущественно изменяется для сплавов Э-110 и Э-635 и циркония при

их облучении в нейтронном спектре реактора типа ВВЭР-1000.

Заключение

На основе базового комплекса ACDAM [6] проведены расчеты первичной радиационной повреждаемости, наведенной активности и ядерной трансмутации (для исходных натуральных изотопных составов), в том числе наработки водорода и гелия, в цирконии и его сплавах типа Э-110 (Zr – Nb) и Э-635 (Zr – Nb – Sn – Fe), облученных в нейтронном поле реактора ВВЭР-1000 длительностью до 50 лет. Рассчитан спад наведенной активности (охлаждение) сплавов в течение времени до 1000 лет после прекращения облучения.

Показана важная роль корректного учета композиционных составов материалов, включая малые примесные добавки, которые, например, в случае примеси бора, могут приводить к значительным эффектам в газонакоплении гелия при облучении в реакторах деления. Также важно контролировать содержание азота и лития в исходном составе материалов, так как их содержание оказывает существенное влияние на ядерное накопление водорода и трития для нейтронных полей реакторов деления типа ВВЭР-1000.

Сплавы Э-110 и Э-635 не являются малоактивируемыми. При облучении сплавов более 4 лет в нейтронном спектре реактора типа ВВЭР-1000 их нельзя рециклировать для повторного применения и необходимо их захоранивать после облучения на время более 1000 лет.

Полученные результаты дают целостную картину поведения ядерно-физических свойств циркония и его сплавов при их длительном облучении в реакторах деления. Для известных нейтронных спектров, условий облучения и композиционных составов сплавов циркония расчетный комплекс ACDAM и входящие в него библиотеки позволяют выполнять ядерно-физические расчеты, анализировать и формировать предложения по условиям применения конструкционных материалов для разных ЯЭУ, оптимизировать состав сплавов с учетом их функциональных радиационных свойств (в том числе экологических), обеспечивающих требования к ЯЭУ.

Литература

1. АЭС-2006. РОСЭНЕРГОАТОМ, 2008, РЭА-№5, с. 18 – 21.
2. Троянов В., Лавренюк П., Молчанов В. Ядерное топливо. Современное состояние и проблемы. РОСЭНЕРГОАТОМ, 2008, РЭА-№5, с. 22 – 27.

3. Маркелов В.А., Новиков В.В., Никулина А.В. и др. Состояние разработки и освоения циркониевых сплавов для ТВЭЛов и ТВС активных зон ядерных водоохлаждаемых реакторов и обеспечение перспективных топливных циклов и конкурентноспособности на мировом рынке. ВАНТ, сер. “Материаловедение и новые материалы”, 2006, вып. 2(67), с. 63 – 72.
4. Солонин М.И., Коновалов И.И. Требования к новым материалам и технологиям для ядерной техники и пути их создания. ВАНТ, Сер. “Материаловедение и новые материалы”, 2004, вып. 1(62), с. 14 – 25.
5. Никулина А.В., Мальгин А.Г. Примеси и их влияние на структуру и свойства циркониевых изделий. Атомная энергия, 2008, т. 105, вып. 5, с. 258 – 266.
6. Блохин А.И., Демин Н.А., Манохин В.Н. и др. Расчётный комплекс АСДАМ для исследований ядерных физических свойств материалов в условиях длительного нейтронного облучения. Перспективные материалы, 2010, № 2, с. 46 – 55.
7. Блохин А.И., Чернов В.М., Демин Н.А. Активация и первичная радиационная повреждаемость конструкционных материалов российского производства в различных нейтронных полях. Сборник ВАНТ, Сер. “Ядерные константы”, 2005, вып. 1 – 2, с. 101 – 111.
8. Блохин А.И., Демин Н.А., Чернов В.М.. Нейтронные источники для исследования конструкционных материалов. ВАНТ, Сер. “Материаловедение и новые материалы”, 2006, вып. 1(66), с. 70 – 87.
9. Блохин Д.А., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. и др. Ядерные физические свойства ферритно-мартенситной стали ЭК-181 в условиях длительного нейтронного облучения в реакторах БН-600 и ДЕМО-РФ. Перспективные материалы, 2010, № 4, с. 26 – 33.
10. NRT ASTM E521 (1996) Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation. Annual Book of ASTM Standards, v. 12.02, ASTM, Philadelphia, PA.

Блохин Даниил Анатольевич — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара” (г. Москва), инженер. Специалист в области ядерных физических свойств материалов и радиационной физики твердого тела.

Чернов Вячеслав Михайлович — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара” (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области радиационного материаловедения и радиационной физики конденсированного состояния. E-mail chernovv@bochvar.ru.

Блохин Анатолий Иванович — ГНЦ РФ “Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского” (г. Обнинск, Калужская область), кандидат физико-математических наук, начальник отдела теоретической физики. Специалист в области ядерной физики, нейтроники, ядерных библиотек и кодов. E-mail blokhin@ippe.ru.

Дёмин Николай Александрович — ГНЦ РФ “Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского”, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области ядерных физических свойств материалов и радиационной физики твердого тела.

Сипачев Иван Васильевич — ГНЦ РФ “Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского”, инженер. Специалист в области ядерной физики.