

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА,  
ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ  $^{11}\text{B}$  – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ  
РАДИАЦИОННО СТОЙКИЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

И. А. Баирамашвили, М. В. Галусташвили,  
Д. Ш. Джобава, В. Г. Квачадзе, З. З. Мествиришвили

Институт физики им. Э. Андроникашвили  
Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили  
Тбилиси, Грузия  
vkvachadze@yahoo.com

Принята 6 октября 2013 года

## 1. Введение

Благодаря своим уникальным ядерным свойствам бор занимает особое место среди реакторных материалов.

У естественного бора всего два стабильных изотопа –  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ , содержание которых в природной изотопной смеси составляет, соответственно, 19.8 и 80.2 ат. %. Указанные изотопы, обладая совершенно сходными химическими свойствами, совершенно различны по своим ядерно-физическим свойствам. Основное различие – во взаимодействии с нейтронами: легкий изотоп бора  $^{10}\text{B}$  является эффективным поглотителем (сечение поглощения тепловых нейтронов  $\sigma^{10\text{B}} = 3837$  барн), а тяжелый изотоп  $^{11}\text{B}$  – очень хорошим отражателем и замедлителем нейтронов ( $\sigma^{11\text{B}} = 0.005$  барн).

Большой, чем у изотопа бора  $^{10}\text{B}$ , способностью к поглощению нейтронов обладают шесть элементов (самарий, европий, гадолиний, диспрозий, изотопы плутония  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ , и кадмий). Однако перед каждым из них у бора есть преимущества. Это – его отличные физико-механические свойства, а также термостойкость, нетоксичность, негорючесть и достаточное распространение. Поэтому у  $^{10}\text{B}$  практически нет конкурентов при изготовлении регулирующих систем атомных реакторов.

По своей способности замедлять нейтроны изотоп  $^{11}\text{B}$  находится между бериллием и графитом. Однако комплекс своих свойств бора и в этом случае превосходит своих конкурентов.

Бор широко используется в производстве конструкционных сталей. Малые (гомеопатические) добавки бора (0.006 – 0.008 мас. %) в процессе разлива стали способствуют измельчению зерна (модифицирование); увеличивают глубину ее закалки, а следовательно, и прочность. Легирование же специальных сталей бором (до ~ 2 мас. %) повышает их жаропрочность. В случае использования конструкционных сталей в реакторной технике их модифицирование и легирование следует проводить стабильным изотопом  $^{11}\text{B}$ .

Таким образом в атомной технике находят применение оба изотопа:  $^{10}\text{B}$  используется в системах управления и защиты во всех видах ядерных реакторов;  $^{11}\text{B}$  – в реакторостроении для создания жаростойких и «прозрачных» по отношению к нейтронам конструкционных сталей путем их модифицирования и легирования.

Необходимо отметить, что бор в ядерной технике обычно используется в различных соединениях (высокобористые керамики), чаще всего в форме карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ . Этому способствуют такие характеристики карбида бора как – высокая механическая прочность; высокая коррозионная стойкость в большинстве применяемых сред; высокая термическая стойкость; высокая теплопроводность; малая плотность; высокая износостойкость; слабая активация в нейтронном поле.

Ниже будет рассмотрена возможность разработки и создания карбида бора на основе  $^{11}\text{B}$  с целью его применения в активной зоне реакторов нового поколения в качестве радиационно стойкого конструкционного материала.

### 2. Суть проблемы

Карбид бора на основе изотопа  $^{11}\text{B}$  может сыграть важную роль в разрешении проблемы хранения отработанного ядерного топлива, которая связана с утилизацией высокоактивных долгоживущих актинидов в ней. Кроме выжигания в быстрых реакторах младших актинидов (нептуния, америция, кюрия) и продуктов деления ядерного топлива (цезия, стронция, йода), желательна трансмутация тяжелых актинидов в короткоживущие нуклиды, для чего необходимо снизить энергию быстрых нейтронов до тепловой с помощью замедлителя (гидриды металлов, бериллий, графит, карбид бора на основе  $^{11}\text{B}$ ). Карбид бора  $^{11}\text{B}_4\text{C}$ , обладая высокими эксплуатационными свойствами [1], должен стать основным замедляющим элементом в устройствах ловушечного типа, расположенных в боковом экране активной зоны. Кроме выполнения основной функции, модератор, выполненный на основе указанного материала, способен уменьшить эффект реактивности натриевых пустот (– 23 %) и сильно увеличить константу Доплера (+ 62 %), т.е. улучшить параметры безопасности активной зоны – существенное преимущество перед другими материалами-модераторами!

Свойства, которыми должен обладать модератор для работы в очень мощных радиационных полях, это – в первую очередь, размерная стабильность при больших флюенсах тепловых и быстрых нейтронов в широком температурном интервале и отсутствие фрагментации при больших ресурсах. Испытания, проведенные нами, показали, что карбид бора на основе  $^{11}\text{B}$  является именно таким материалом (см. также [2]). Образцы из  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  облучались в боковом экране быстрого реактора БОР–60 (г. Димитровград) в гелиевой среде при температуре 360 °С в течение 656 эффективных суток, достаточно высоким флюенсом  $3.6 \cdot 10^{26} \text{ н / м}^2$  ( $E > 0$ ) и  $1.8 \cdot 10^{26} \text{ н / м}^2$  ( $E > 0.1 \text{ МэВ}$ ). Все образцы карбида бора на основе  $^{11}\text{B}$  (99.4 ат. %) обнаружили превосходную размерную стабильность (практически – нулевой свелинг!), тогда, как аналогичные по размерам образцы из диборида титана  $\text{TiB}_2$  на основе  $^{11}\text{B}$  (99.4 ат. %) не сохранили начальных размеров – радиальные и аксиальные размеры увеличились на 0.8 %.

Высокую радиационную стойкость карбида бора на основе  $^{11}\text{B}$  подтвердили исследования японских ученых в испытаниях, проводимых при более высокой температуре (530 °С) в экспериментальном реакторе на быстрых нейтронах JOYO (общий флюенс  $1.94 \cdot 10^{26} \text{ н / м}^2$ ) [3]. Это очень важные факты, если учесть, что основным требованием, которое предъявляется к конструкционным или / и другим материалам, предназначенным для работы в жестких радиационных полях (имеются в виду также факторы космического пространства) является, в общем случае, требование их радиационной стойкости – способность не изменять своих физико-механических и размерных характеристик в течение всего срока активного существования соответствующих конструкций (10 – 15 лет).

Исходя из этих результатов, а также из термо-механических свойств указанного соединения [3, 4], авторы пришли к идее разработки высокотемпературного радиационно стойкого конструкционного керамического материала на основе  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  (с содержанием стабильного изотопа  $^{11}\text{B} > 99.4$  ат. %). В настоящее время происходит осуществление этой идеи.

Для полномасштабной характеристики конструкционной керамики кроме свелинга необходимо знать ее конструкционную прочность. Она представляет собой комплекс прочностных свойств, которые находятся в наибольшей корреляции с функциональными свойствами данного изделия, обеспечивают длительную и надежную работу материала в условиях эксплуатации. Таким образом конструкционная прочность вмещает в себя такие критерии, как прочность, надежность и долговечность. Согласно этим критериям, конструкционная прочность радиационно стойкого карбида бора ( $^{11}\text{B}_4\text{C}$ ) должна позволить применение этого материала в тяжело нагруженных конструкциях реактора. Имеется в виду создание антифрикционных узлов трения, работающих в активной зоне реакторов (например, в циркуляционных насосах теплоносителя, в загрузочных и обслуживающих механизмах реактора, механизмах управления регулирующих стержней и в оборудовании для обнаружения неисправных ТВЭЛ-ов).

Особое место занимают малые ядерные энергетические установки для космических аппаратов. Те жесткие требования, которые предъявляются соответствующим потенциальным материалам (высокая температура в активной зоне –  $T > 700$  °С, малый удельный вес, необходимость большого ресурса), усиливает интерес к разрабатываемой нами конструкционной керамике ( $^{11}\text{B}_4\text{C}$ ), как перспективному материалу для высокотемпературных газовых реакторов космических аппаратов (ВТГР), в том числе в качестве подшипников скольжения циркуляционных насосов. Кроме того, в космических аппаратах в качестве автономного источника питания может быть использован разработанный в [5] эффективный высокотемпературный термоэлектрический генератор на основе  $^{11}\text{B}_4\text{C}$ , тем более что механическая, химическая и радиационная стойкость этого материала намного превышает аналогичные характеристики других термоэлектрических материалов.

Однако широкое применение карбида бора пока все еще ограничивается его повышенной хрупкостью, являющейся следствием жесткости и направленности ковалентных связей в его кристаллической решетке.

Одним из путей понижения хрупкости является легирование карбида бора компонентами, вносящими некоторую долю нелокализованных электронов [6]. Предлагается легирование переходными металлами IV – VI групп периодической системы элементов (Ti, Zr, Hf, Cr, V). Из указанных элементов для создания радиационно стойкого конструкционного материала с повышенной трещиностойкостью авторы полагают выбрать цирконий, реакторный материал с наиболее низким сечением поглощения тепловых нейтронов ( $\sigma_{\text{Zr}} = 0.185$  барн). На наш взгляд, композиционный материал на основе карбида бора с диборидом циркония ( $^{11}\text{B}_4\text{C} - \text{Zr}^{11}\text{B}_2$ ) будет гармонично сочетать высокую прочность с достаточной пластичностью. Оптимальное содержание циркония в этом материале – в пределах 3 – 5 мас. %.

Заметим, что в настоящее время одним из востребованных керамических материалов, используемых в подшипниках скольжения, является карбид кремния – SiC (см. рекламные данные Ceratec Technical Ceramics BV Company – English, Nederlands, Deutsch, Francais). Эти неоксидные керамики широко используются в различных трибологических приложениях благодаря своим прекрасным механическим свойствам, таким как высокая прочность, высокая твердость и химическая стабильность при высоких температурах [7]. Поэтому не удивительно, что еще ранее, из-за дефицита совершенных радиационно стойких материалов, особое

внимание исследователей было обращено на выяснение радиационной стойкости, как самого карбида кремния, так керамических композитов, созданных на его основе ( $\text{SiC} / \text{SiC}$ ). Наиболее полно информация по этой проблеме представлена в [8]. Согласно ей, наблюдается существенное различие между радиационными эффектами (большей частью это распухание и изменение теплопроводности, обусловленное нейтронным облучением флюенсом  $\sim 10^{25}$  н / м<sup>2</sup> при низких и средних температурах 20 – 1000 °С), происходящими в материалах, высокочистых (монокристаллические и CVD SiC) и менее чистых, созданных путем горячего прессования, спекания, конвертирования жидкой фазы или полимер-обработки SiC. В последних случаях характер радиационного изменения свойств материала был нестабильным и непредсказуемым. Что же касается стехиометрических образцов SiC, то они показали «поразительную радиационную толерантность» [8], что еще более убедительным стало при высоких температурах облучения (1000 – 1600 °С): при максимальном флюенсе ( $\sim 6 \cdot 10^{25}$  н / м<sup>2</sup>) и температуре облучения распухание достигало  $\sim 1.5$  %.

Особое внимание к SiC обусловлено тем, что керамические материалы, изготовленные на основе карбида кремния, уже заслужили статус «передовых радиационно-стойких композитов» [9]. Поэтому при анализе или / и прогнозировании радиационных эффектов в керамике  $^{11}\text{B}_4\text{C}$ , происходящих в реакторе на быстрых нейтронах при средних температурах, авторы главным образом будут апеллировать к результатам, полученным на этих материалах. Особенно к данным [3], где в отличие от других экспериментальных работ, радиационные испытания  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  и CVD SiC проводились одновременно в одинаковых условиях одного и того же реактора на быстрых нейтронах. Тем более, что эти условия (полный флюенс выше  $10^{26}$  н / м<sup>2</sup> и средняя температура испытания) близки к тем, которые были использованы в реакторе БОР-60. Исходя из такого сопоставления можно с уверенностью сказать, что радиационная стойкость карбида бора на основе  $^{11}\text{B}$  значительно превосходит достаточно высокую радиационную стойкость карбида кремния. Здесь следует также учесть нежелательную аморфизацию кристаллического SiC, которое наблюдается при относительно низких температурах нейтронного облучения (70 °С) и сопровождается сильным распуханием материала (10.8 %) [10, 11].

### 3. Некоторые технологические вопросы

Основные виды разрушения материалов, работающих в экстремальных условиях, можно разделить на две части: поверхностные или локально катастрофические разрушения (в первую очередь имеются в виду проблемы трибологии) и разрушения путем накопления дефектов в объеме материала. Преждевременные разрушения, в основном, связаны с деградацией свойств материала в результате структурных превращений с течением времени, под воздействием условий эксплуатации (т.н. объемные эффекты). Поэтому при разработке нового радиационно стойкого конструкционного материала для активной зоны реактора, основное внимание необходимо уделить повышению его стойкости к воздействию разрушительных радиационных эффектов объемного характера. Предотвращение накопления повреждений в объеме материала является одной из самых сложных и актуальных проблем в современном радиационном материаловедении.

Такие материалы, как карбид бора на основе  $^{11}\text{B}$  должны быть очевидно более стойки также к изнашивающим поверхностным эффектам, сопровождающим их возможную эксплуатацию в узлах трения и других подобных конструкциях реактора.

Получение материалов с указанными выше свойствами возможно лишь при использовании специальных термобарических технологий. Одновременное или

попеременное воздействие температуры и давления позволяет получать материал с заданной структурой, изотропностью и плотностью. Основные этапы технологии – получение порошков карбида бора ( $^{11}\text{BF}_3 \rightarrow ^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{11}\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow ^{11}\text{B}_4\text{C}$ ) и диборида циркония ( $2 \text{ZrO}_2 + ^{11}\text{B}_4\text{C} + 3 \text{C} \rightarrow 2 \text{Zr}^{11}\text{B}_2 + 4 \text{CO}$ ) с обогащением по изотопу  $^{11}\text{B} > 99.4$  ат. % и их смешивание (например, 96.276 мас. %  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  + 3.724 мас. %  $\text{Zr}^{11}\text{B}_2$ ) и горячее вакуумное прессование. Однако для разработки и создания качественного материала в первую очередь необходимо разработать и создать высококачественный дисперсный порошок.

Порошок карбида бора, разрабатываемые авторами (см., например, [12, 13], а также [2]), отличаются высокой чистотой и почти точным стехиометрическим составом. Массовая доля свободного углерода составляет 0.5 – 1.5 %. Средний размер частиц – 0.8 мкм с равноосным средним размером зерен сферической формы, которая способствует изготовлению качественных изделий из такого материала. В связи с этим авторы считают нужным сделать следующее замечание.

Известно, что интенсивные разработки в области наноструктурного материаловедения привели к существенному повышению физико-механических и других свойств материалов. Так, появилась возможность сформировать устойчивую ультрадисперсную структуру с повышенной плотностью, которая характеризуется высоким значением твердости и прочности. Это явление основывается на обратной зависимости прочности материалов от размера зерна (эффект Холла–Петча), а также на том, что образование и рост трещин критического размера в материалах с мелкозернистой структурой тормозится из-за малого размера структурных фрагментов и соответственно наличия большого числа границ зерен. Есть данные о том, что наноматериалы значительно меньше, по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами, подвержены аморфизации (и следовательно охрупчиванию), в меньшей степени склонны к набуханию и образованию поверхностных повреждений (отшелушиванию) [14]. В первом приближении особенности поведения наноструктурных материалов в радиационном поле связаны с наличием в последних указанных выше многочисленных границ зерен (поверхностей раздела), действующих в качестве стоков радиационных дефектов.

В настоящее время получены нанопорошки многих керамических материалов, но сохранение наноструктуры в компактных изделиях пока не удается. Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых, коррозионных и радиационных полях могут иметь место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; явления распада и образования фаз, аморфизация, спекание и заплывание нанопор [15]. Вот те причины, которые вынуждают авторов при разработке и создании радиационно стойкого конструкционного карбида бора  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  использовать порошки с субмикронным размером частиц. Эти трудности, вероятно, имеют временный характер, так как за последнее время появились работы, например, [16], которые свидетельствуют не только о сохранении наноструктур  $\text{W} - (0.3 - 0.7) \text{TiC}$  в жестком радиационном поле реактора ( $2 \cdot 10^{24} \text{ н / м}^2$ ,  $E > 1 \text{ МэВ}$ ), но и о значительно высокой их радиационной стойкости по сравнению с обычным вольфрамом. Так, в наноструктурах в 3 – 4 раза меньше нанопор и в 10 раз выше сопротивление повреждению поверхности.

Авторы разделяют оптимизм, высказанный в [14] о том, что совершенствование технологии, а также знания о природе радиационных дефектов и их эволюции под влиянием дозы облучения и других внешних факторов, должно обеспечить создание стабильных наноструктур с высокими физическо-техническими свойствами. Соответственно, переход к наноструктурным изделиям на основе  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  в будущем может еще более значительно увеличить эффективность работы этого материала в активной зоне реактора.

#### 4. Заключение

Повышенное внимания к так называемым реакторам 4-го поколения, в том числе реакторам на быстрых нейтронах, как нельзя кстати способствует разработке и созданию композиционной керамики на основе карбида бора и диборида циркония ( $^{11}\text{B}_4\text{C} - \text{Zr}^{11}\text{B}_2$ ) с целью ее использования в качестве радиационно стойкого конструкционного материала. Не без основания можно предположить, что переход к компактным наноструктурным изделиям на основе  $^{11}\text{B}_4\text{C} - \text{Zr}^{11}\text{B}_2$  не только повысит эксплуатационные характеристики и радиационную стойкость таких материалов, но и безопасность и эффективность реактора в целом.

На сегодняшний день основной «недостаток» карбида бора  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  состоит в том, что он, на наш взгляд, незаслуженно мало исследован. Многие факты (часть из которых приведены выше), свидетельствуют, что эта керамика станет одним из самых востребованных реакторных материалов будущего. Однако окончательное решение о перспективности использования указанного композиционного материала в атомной технике будет возможно после проведения полномасштабных реакторных и постреакторных испытаний.

#### Ссылки

1. G. Gastaldo, G. Vambenepe, J. C. Garnier. In: Adsorber Materials Control Rods and Designs of Shutdown Systems for Advanced Liquid Metal Fast Reactors. 1996, Vienna: IAEA, TECDOC-884: 225.
2. В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. П. Ключков, Т. М. Гусева. Бор в ядерной технике. 2003, Димитровград: ФГУП ГНЦ РФ – НИИ АР.
3. Y. Morohashi, T. Maruyama, T. Donomae, Y. Tachi, Sh. Onose. J. Nucl. Sci. & Technol. 45 (2008) 867.
4. G. A. Gogotsi, Ya. L. Groushevsky, O. B. Dashevskaya, Ya. G. Gogotsi, V. A. Lavrenko. J. Less-Comm. Met. 117 (1986) 225.
5. Г. В. Бокучава, Г. С. Карумидзе, Б. М. Широков. Авиацион.-косм. тех. и технол., 3 (2008) 75.
6. Г. Н. Макаренко, Т. Я. Косолапова, Э. В. Марек. Тугоплавкие бориды и силициды. 1977, Киев: Наукова думка.
7. R. Sivakumar, M. I. Jones, K. Hirao, W. Kanematsu. J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 351.
8. L. L. Snead, Y. Katoh, S. Connery. J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 677.
9. Y. Katoh, L. L. Snead, T. Nozawa, N. B. Morley, W. E. Windes. Adv. Sci. & Technol. 45 (2006) 1915.
10. L. L. Snead, S. J. Zinkle, J. C. Hay, M. C. Osborne. Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B 141 (1998) 123.
11. L. L. Snead, S. J. Zinkle. Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B 191 (2002) 497.
12. И. А. Баирамашвили, Г. Н. Бахия, Ш. А. Лоладзе, З. М. Микадзе. In: Summary Report Meeting of Specialists of Development and Application of Absorber Materials. 1973, Dimitrovgrad: RIAR, 371.
13. I. A. Bairamashvili. In: Adsorber Materials Control Rods and Design of Shutdown Systems for Advanced Liquid Metal Fast Reactor. 1996, Vienna: IAEA, TECDOC-884: 225.
14. Р. А. Андриевский. In: 2nd Nanotechnology International Forum RusNanoTech, 2009.
15. Р. А. Андриевский. Росс. нанотехнол. 6 (2011) 34.
16. H. Kurishita, S. Kobayashi, K. Nakai, T. Ogawa, A. Hasegawa, K. Abe, H. Arakawa, S. Matsuo, T. Takida, K. Takebe, M. Kawai, N. Yoshida. J. Nucl. Mater. 377 (2008) 34.