

СТРУКТУРА І СТАБІЛЬНІСТЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

STRUCTURE AND STABILITY OF CRYSTAL LATTICE OF SOLID SOLUTIONS ON THE BASIS OF ZIRCONIA

Наукові керівники – доц. каф. «Атомних електричних станцій», канд. физ.-мат. наук

Зотеев О.Е., Зотеев О. Е., O.E.Zoteev,

Магистри – Есауленко В. В.,Есауленко В.В., Esaulenko V.V. Гонца П.П.,Гонца

П.П.,Hontsa P.P. Мартинюк Є.В., Мартынюк Е.В., Martyniuk Ye. V.

Анотація. Метою роботи було розгляд питань, пов'язаних зі стійкістю плівки діоксиду цирконію, що утворюється на поверхні твела в ході експлуатації палива.

Вивчено можливості зменшення радіоактивності теплоносія першого контуру. Відомо, що радіаційна ситуація на АЕС залежить від рівня радіоактивності теплоносія, яка, в значній мірі, визначається станом другого рівня фізичного захисту - герметичністю оболонки твелів.

Цілісність оболонок в процесі експлуатації визначається великим числом факторів, одним з яких є стабільність плівки діоксиду цирконію (ZrO_2). У цій плівці можуть відбуватися фазові перетворення, які мають свою природу спільна дія температури, тиску і радіаційного навантаження.

Ключові слова: Діоксид цирконію, оболонка твела, теплоносій, корозія.

Аннотация. Целью работы было рассмотрение вопросов, связанных с устойчивостью пленки диоксида циркония, образующейся на поверхности твэла в ходе эксплуатации топлива.

Изучены возможности уменьшения радиоактивности теплоносителя первого контура. Известно, что радиационная ситуация на АЭС зависит от уровня радиоактивности теплоносителя, которая, в значительной степени, определяется состоянием второго уровня физической защиты - герметичностью оболочек твэлов.

Целостность оболочек в процессе эксплуатации определяется большим числом факторов, одним из которых является стабильность пленки диоксида циркония (ZrO_2). В

этой пленке могут происходить фазовые превращения, имеющие своей природой совместное действие температуры, давления и радиационной нагрузки.

Ключевые слова:Диоксид циркония, оболочка твэла, теплоноситель, коррозия.

Annotation.The target of investigation was the examination of problems, which connect with stability of thin film of zirconia on the surface of heating element during exploitation.

This work was done for investigation of possibility of reducing of radioactivity of coolant. The radioactive situation on NPP depends strongly from level of activity of coolant. This level depend of hermetic properties of heating elements coat.

The integrity of this coat during an exploitation depends of many factors, the main of which is the stability of zirconia film. There are some kind of phase transition in this film, which base on integral influence of temperature, pressure and radiation.

Key words:Zirconium dioxide, fuel cladding, coolant, corrosion.

Вступ

Теплоносій першого контуру є агресивним середовищем, особливо при підвищених температурах в умовах інтенсивного опромінення. Це проявляється в прискоренні корозії конструкційних матеріалів. Процес корозії включає в себе:

- окислювальну корозію (при наявності кисню)
- радіаційну корозію (в полі випромінювання).

Серед них визначальну роль відіграє окислювальна корозія, швидкість якої може збільшуватися при наявності радіаційної корозії.

На швидкість корозії конструкційних матеріалів впливають тривалість витримки, робоча температура, склад теплоносія і домішок, а також характеристики випромінювання, зокрема, спектр. При спільному впливі корозійного середовища і циклічних термічних навантажень, в реакторі спостерігається комбінація процесів корозійного та термо-втомного розтріскування конструкційних матеріалів.

Крім дії термічних і механічних навантажень, конструкційні матеріали також піддаються впливу інтенсивного опромінення, результатом якого можуть з'явитися зміни в фазових, теплових і механічних властивостях.

Дія опромінення на властивості матеріалу оболонки твелів зводиться до трьох основних механізмів прискорення корозії:

1. Радіоліз води і розчинів
2. Руйнування тонкої захисної плівки на поверхні металу.

3. Вплив на швидкість корозії фізичних, теплових і механічних змін властивостей металу і сплаву, обумовлених радіацією.

Діоксид цирконію

На поверхні твела, що омивається теплоносієм, утворюється тонка плівка, що складається з діоксиду цирконію, мікронною товщини (0,5 - 1,5 мкм), яка оберігає що знаходиться під нею цирконієвий сплав від корозійного впливу теплоносія. Зміна властивостей плівки, при зміні температури і накопиченого флюенса, призводять до її розтріскування, а значить і доступу теплоносія до основного матеріалу оболонки твела. Наслідком цього є початок корозійного процесу, і утворення згодом мікротріщин, що переходять в макротріщини. Це, в кінцевому підсумку, може призвести до руйнування оболонки і потрапляння радіоактивності в перший контур.

Процес корозії оболонок при експлуатації залежить від безлічі факторів, що характеризують оболонку (склад, структура, якість поверхні та ін.), і теплоносій (швидкість, склад, термодинамічні параметри), а також від умов експлуатації.

Кожен твел ВВЕР-1000 фіксується в комірках дистанціонуючих ґрат (ДГ), розмічених з рівним кроком по висоті ТВЗ. При цьому, місцями торкання з оболонкою є 3 пуклівки, розташовані через 120 °. Під дією вібрації твелів в потоці теплоносія може відбуватися зношеність оболонки за рахунок періодичних переміщень щодо пуклівок. Ця зношеність проявляється як фретинг-корозія, оскільки він залежить від електрохімічних характеристик матеріалів оболонки і ДГ, а також від параметрів теплоносія. Однозначно встановлено, що натяг твелів в комірках усуває фретинг-корозію, а наявність зазорів сприяє її розвитку.

Особливу складність, при розрахунку ресурсу оболонки твелів, представляє облік спільного впливу корозії і нейтронного випромінювання на плівку, яка сформувалася, на поверхні цирконієвого сплаву. Діоксид цирконію являє собою матеріал з моноклінної структурою, проте в процесі експлуатації в ньому можуть відбуватися фазові перетворення в тетрагональний тип решітки, що супроводжується зміною питомої обсягу елементарної комірки на 10-13%. Саме це зменшення обсягу є однією з причин розтріскування плівки. У той же час відомо, що додавання до ZrO_2 10-15% оксидів рідкоземельних елементів призводить до стабілізації кубічної форми решітки, яка не змінюється під дією випромінювання. Також відомо, що швидкість наростання плівки оксиду змінюється протягом кампанії.

Тверді розчини на основі діоксиду цирконію привертають велику увагу через свої унікальні фізичні властивості [1]. Вони добре витримують високі температури [2]. Різні системи на основі діоксиду цирконію використовуються в якості покриттів, стійких в руйнуючих середовищах [3].

При нормальних умовах, чистий діоксид цирконію (ZrO_2) має моноклінну структуру [4] з наступними параметрами решітки: $a = 0,5169\ 0,0008$ нм, $b = 0,5232\ 0,0008$ нм, $c = 0,5341\ 0,0008$ нм, $\beta = 99^\circ\ 15'\ 10''$. Встановлено, що в структурі, у атома цирконію є сім найближчих сусідів - атомів кисню, розташованих на відстанях від 0,204 до 0,226 нм, а наступні найближчі атоми кисню знаходяться на відстані 0,377 нм, тобто координаційне число дорівнює семи. З підвищенням температури до 1370 К, діоксид цирконію зазнає перетворення, в результаті якого утворюється тетрагональна кристалічна решітка [5]. При подальшому підвищенні температури до 2570 К, діоксид цирконію зазнає ще один фазовий перехід, в результаті якого утворюється решітка кубічної системи типу CaF_2 постійної решітки $a = 0,508$ нм [6].

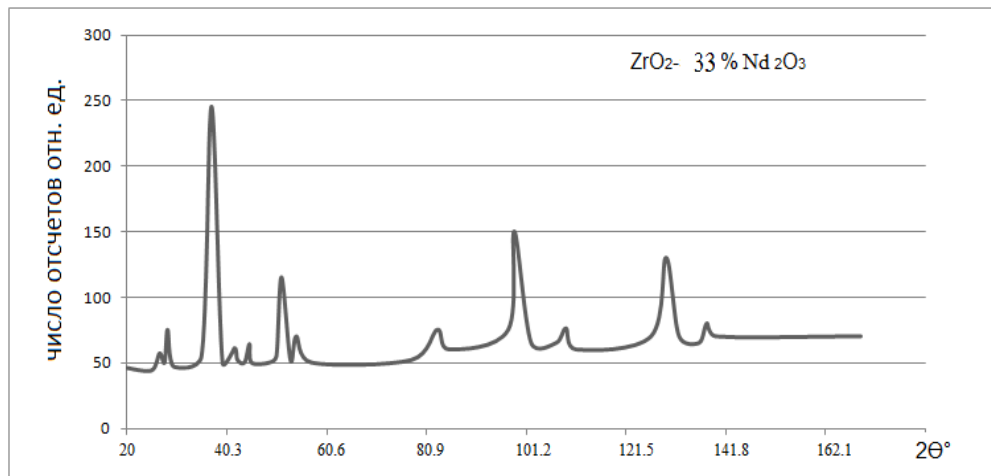
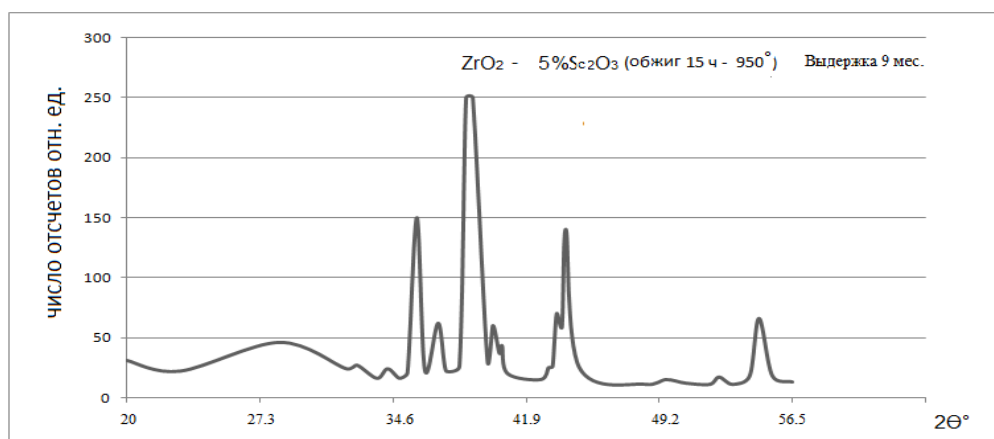
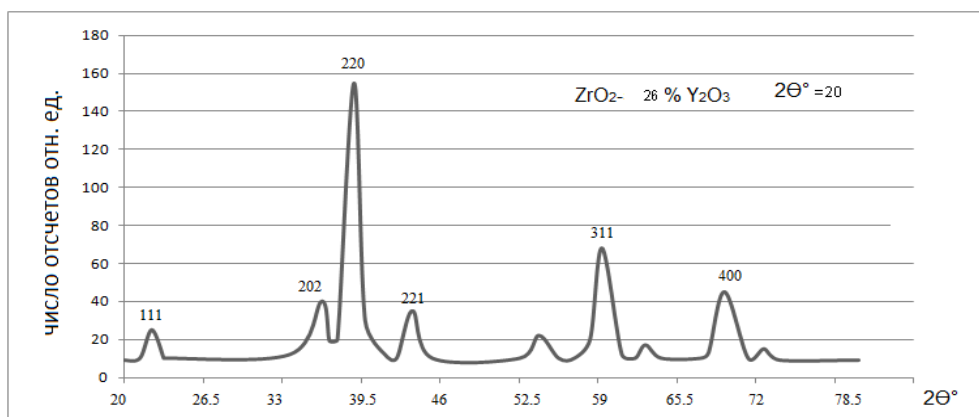
При збільшенні товщини плівки діоксиду цирконію на поверхні твела більше 10 мкм, відбувається її розпушення. Плівка може обсипатися, поверхня твелів огрубляється. Такий стан властивий осередкової корозії.

За відсутності відхилень від вимог технологічного регламенту на виготовлення оболонок твелів, в базовому режимі експлуатації, окислення носить фронтальний характер. Товщина плівки не перевищує 10 мкм при тривалості експлуатації до 4 років [7].

Результати рентгенографічних експериментів

Метою рентгенографічних досліджень твердих розчинів на основі діоксиду цирконію було отримання інформації про структуру цих з'єднань з різними домішками іонів-стабілізаторів. При цьому, експерименти проводилися також і зі зразками підданими відпалу при температурі 950 С протягом різного часу.

Рентгенівські дослідження виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у випромінюванні (Cu K альфа), встановленому в ІМФ НАН України. Результати деяких експериментів показані нижче.



Результати експериментів показують, що додавання в твердий розчин діоксиду цирконію іонів - стабілізаторів (в певних молярних концентраціях) Ca, Y, Nd, Sc призводить до стабілізації кубічної фази. Звертає на себе увагу перерозподіл інтенсивності піків у всіх досліджуваних системах при відпалі при температурі 1 223 К близької до температури фазового перетворення з моноклінної структури в тетрагональну (1370 К) в чистому діоксиді цирконію. Це може бути свідченням впорядкування іонів-стабілізаторів по вузлах кристалічної решітки матриці.

Особливо цікавими представляються результати вивчення системи $ZrO_2-Sc_2O_3$. Вивчення рентгенограм показує, що в цій системі неустабілізована кубічна фаза. Це проявляється в істотній зміні форми і інтенсивності піків відображень після витримки зразка протягом 9 місяців. Спостерігається повернення до неустабілізованої кубічної решітки.

У всіх випадках стабілізуючий відпал проявляється в деякому перерозподілі інтенсивності рентгеновських відображень. Однак це не призводить до істотної зміни параметрів кристалічної решітки, і як наслідок цього, питомий обсяг елементарних ланок практично не змінюється. Це означає, що тверді розчини на основі діоксиду цирконію, в яких стабілізована кубічна фаза, можуть застосовуватися в якості захисних покриттів на поверхні оболонок твелів.

Висновки

1. Вступ в решітку ZrO_2 іонів Ca, Y, Nd, Sc стабілізує кубічну форму твердих розчинів.
2. У стабілізованих твердих розчинах на основі ZrO_2 не відбуваються фазові перетворення, які можуть привести до зміни питомої обсягу, а значить розтріскуванню плівок з цих матеріалів.
3. З огляду на ймовірність виникнення фреттинг-корозії, доцільно наносити на поверхню оболонки твела захисне покриття. Це покриття може бути нанесено методом електронно-променевого напилення шару з стабілізованого діоксиду цирконію. Така модернізація може дати такі результати:
 - Зберігається стабільність захисного покриття на протязі всього періоду експлуатації.
 - За допомогою модернізації можна домогтися збільшення терміну експлуатації, отже, збільшити глибину вигорання.
4. Структурні дослідження систем на основі ZrO_2 представляє особливий інтерес, тому що ZrO_2 є хімічним і структурним гомологом основного уранового палива UO_2 . Однак радіаційні та токсичні особливості UO_2 ускладнюють його дослідження. Дані, отримані на системі ZrO_2 , можуть бути корисні при розробці заходів щодо поліпшення якості палива на основі діоксиду урану (UO_2).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров В. І., Осико В. В; Прохоров А. М., Татаринцев В. М. Новий метод отримання тугоплавких монокристалів і плавлених керамічних матеріалів // Вест. АН СРСР.- 1973.- №12.- с. 29 - 39.
2. Рутман Д. С., Таксіс Г. А., Перепелицин В. А., Маурін А. Ф., Торопов Ю. С, Устьянцев В. М. Структурні зміни в нагрівачах опору на основі двоокису цирконію. // Изв. АН СРСР.- неорганічні матеріали. - 1978.- т. 7.- №5.- с. 884 - 885.
3. Балакірев Е. А., Соколова Т. В., Львів Г. В., Давидова А. Д., Бузовкін Т. Б., Кийко Л. В., Бартенев С. С. Властивості покриттів на основі ZrO_2 отриманих методом низькотемпературного окислення. // Изв. АН СРСР. Неорганічні матеріали.- 1977.- т. 13.- №2.- с. 266 - 270.
4. Боганім А. Г., Руденко В. С, Макаров Л. П. Рентгенографическое дослідження двоокисів цирконію і гафнію при температурах до $2750^\circ C$. // Докл. АН СССР.- 1965.- т. 160.- №5.- с. 1 065 - 1068.
5. Bansal G.K., Heuer A.H. Onamartensiticphasetransitioninzirconia (ZrO_2). I. Metallograficevidence // ActaMetallurgica.- 1972.- v.20 .- №11.- p. 1281-1289.
6. Глушкова В.Б., Сазонова Л. В. Вплив добавок рідкісноземельних оксидів на поліморфізм двоокису цирконію / Хімія високотемпературних матеріалів. Л .: Наука.- 1967.-276с.
7. Бібілашвілі Ю.К. Розробка, виробництво та експлуатація тепловиділяючих елементів енергетичних реакторів / М ..: Вища школа, 1995. - 125 с.

Тези доповідей 53-ої конференції молодих дослідників ОНПУ-магістрантів «сучасні інформаційні технології та телекомунікаційні мережі»//Одеса:ОНПУ, 2018,вип. 53