

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОБОЛОЧЕК ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ С КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

*В.С. Красноруцкий, А.П. Данилов, В.К. Яковлев, В.М. Евсеев, Р.В. Матющенко,
Е.А. Слабоспицкая, Я.А. Куштым*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»
Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: stcnfc@kipt.kharkov.ua, факс +38(057)335-27-54, тел. +38(057)335-67-43

Проведено исследование взаимодействия циркониевой оболочки тепловыделяющего элемента с кремнийсодержащими материалами, которые используются в строительных конструкциях реактора и материалах биологической защиты. Представлены результаты исследования микроструктуры и значения микротвердости соединений, полученных при взаимодействии циркониевой оболочки тепловыделяющего элемента с кремнийсодержащими материалами – песком, серпентинитом и бетоном.

Авария на Чернобыльской АЭС заставила обратить особое внимание на необходимость проведения теоретических и экспериментальных исследований, направленных на изучение сценариев тяжелых аварий на АЭС.

В Харьковском физико-техническом институте в рамках Программы научно-исследовательских работ по атомной науке и технике проводится ряд работ по исследованию поведения материалов активной зоны ядерных реакторов в условиях тяжелых аварий с потерей теплоносителя (LOCA).

Работы проводятся по направлениям: разработка и обоснование мероприятий по повышению безопасности реакторов, анализ аварийного процесса, изучение его деталей. При этом отмечена необходимость более детального анализа отдельных этапов аварийного процесса, таких как взаимодействие циркониевых оболочек твэлов с топливными материалами, материалами биологической защиты, материалов строительных конструкций с металлоконструкциями реактора.

Оценка состояния твэлов при авариях является частью проблемы безопасности АЭС, поскольку оболочка твэла является одним из барьеров, обеспечивающих локализацию продуктов деления в пределах активной зоны реактора.

При потере теплоносителя в водоохлаждаемых ядерных реакторах происходит неконтролируемый перегрев топлива, вскипание остаточной воды и образование в активной зоне пара высоких параметров. Это приводит к интенсивному окислению оболочки твэлов из циркониевых сплавов, увеличению толщины прореагировавшего слоя оболочки. Неконтролируемый рост температуры в активной зоне может привести даже к плавлению циркониевых оболочек.

Из сопоставления оценок абсолютных скоростей реакций «цирконий-топливо» и «цирконий-силикаты» вытекает, что взаимодействие оболочек твэлов с кремнийсодержащими материалами происходит значительно раньше и намного быстрее, чем их взаимодействие с урановым топливом [1].

Поэтому исследование взаимодействия циркониевой трубы с кремнийсодержащими материалами представляет собой особый интерес, так как доминирующим процессом в развитии активной фазы тяжелой аварии, примером которой может служить авария на Чернобыльской АЭС, явилось тотальное разрушение оболочек твэлов и оболочек технологических каналов вследствие растворения их в материалах строительных конструкций и материалах биологической защиты.

Целью данной работы является получение более полной информации о процессе протекания аварии и исследование соединений, полученных при взаимодействии циркониевой оболочки твэла с расплавленными кремнийсодержащими материалами.

На момент аварии в активной зоне реактора находилось 145 тонн циркония. Тепловая и биологическая защита реактора содержала серпентинит, основу которого составляют оксиды магния и кремния, и бетонный корпус, в состав которого входил в основном диоксид кремния.

Потому тройная система $MgO-ZrO_2-SiO_2$ представляет интерес. В работе [2] даются ссылки на Бережного и Карякина [3,4] о проведении триангуляции системы и построении треугольников сосуществующих фаз (рис.1). Авторы не подтвердили существование тройных соединений $MgO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ и $4MgO \cdot SiO_2$. Бережной и Карякин изучили диаграмму плавкости системы и показали, что наиболее легкоплавкая тройная эвтектика имеет примерный состав 60 мас.% SiO_2 , 15 мас.% ZrO_2 и 25 мас.% MgO с температурой плавления ~ 1500 °С. Твердые растворы в рассматриваемой системе ограничиваются лишь областью, прилегающей к ZrO_2 . Последняя не образует твердых растворов с силикатами магния. Для двойного твердого раствора MgO и ZrO_2 приводится предельный состав, отвечающий формуле $Mg_2Zr_3O_8=4(ZrO_{0,75}Mg_{0,5})O_2$. В частном сечении $ZrO_2-MgSiO_4$ эвтектика, содержащая 15 мас.% ZrO_2 , плавится при

температуре 1677 °С, а в сечении $ZrSiO_4$ - Mg_2SiO_4 – при 1577 °С (30 мас.% $ZrSiO_4$).

В результате термодинамического анализа и изучения кинетики реакции $3ZrSiO_4 + 8MgO = 3Mg_2SiO_4 + 4(Zr_{0,75}Mg_{0,5})O_2$. Бережной [4] пришел к выводу, что в температурном интервале от 600 до

1500 °С при давлении от 1 атм до 120 кбар реакция протекает только в указанном направлении.

На рис. 2 приведена диаграмма плавкости системы MgO - ZrO_2 - SiO_2 , на которой показаны кривые ликвидуса тройной системы.

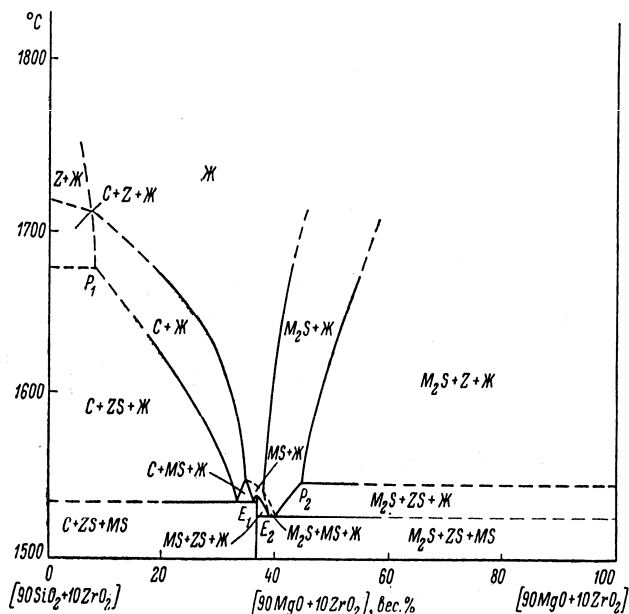


Рис. 1. Диаграмма состояния различных сечений системы MgO - ZrO_2 - SiO_2

Исходя из приведенных результатов исследованных оксидных систем следует ожидать существенных трудностей в идентификации фазовых составов расплавов, образовавшихся на разных стадиях аварии.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальное оборудование для получения расплавленного конструкционного материала и изучения его взаимодействия с кремнийсодержащими материалами представляет собой вакуумную водоохлаждаемую камеру, оснащенную форвакуумным насосом ВН-1 и диффузионным масляным насосом, обеспечивающим при необходимости глубокий вакуум. Вакуумная камера оснащена приспособлениями, обеспечивающими возможность

заполнения объема газами и контроля давления при проведении экспериментов в газовых средах.

В вакуумную камеру через электроизоляторы введены медные водоохлаждаемые токоподводы, обеспечивающие прохождение электрического тока до 5000 А. Внутри камеры между токоподводами размещается графитовое нагревательное устройство, обеспечивающее температуру до 3000 °С.

Температуру поверхности тиглей измеряли через смотровое окно оптическим пирометром “Промінь”.

В проведенных исследованиях в качестве исходного конструкционного материала использовали оболочку твэльной трубы из циркониевого сплава Э-110.

Кремнийсодержащие материалы (песок, бетон, серпентинит) идентичны по составу чернобыльским материалам. Состав материалов приведен в табл. 1-3.

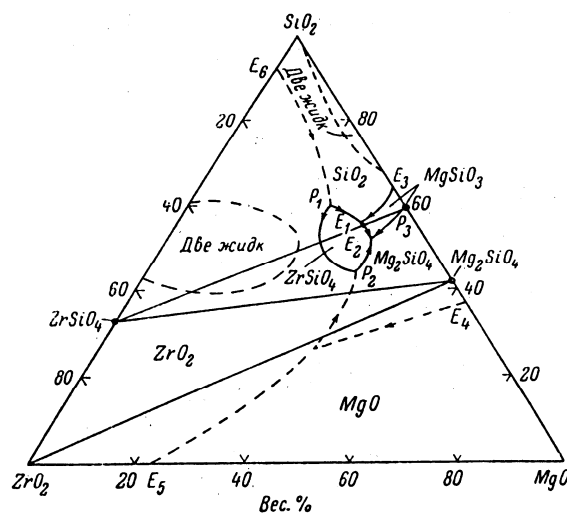


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы MgO - ZrO_2 - SiO_2

Таблица 1

Состав песка, мас. %

Элемент	Na	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Sr
В эксперименте	0.1	52.9	0.2	1.4	42.7	0.7	0.1	-	1.8	-
По чернобыльским источникам	1.8	50.0	-	3.7	39.6	1.3	1.2	-	1.4	-

Таблица 2

Состав серпентинита, мас.%

Элемент	Na	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
В эксперименте	0.002	55.3	23	0.3	18	0.03	0.02	3
По чернобыльским источникам	-	52.0	26.3	1	20.2	-	1.0	до 4.8

Таблица 3

Состав бетона, мас.%

Элемент	F	Na	Li	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
В эксперименте	0.02	0.16	0.01	44	1.3	3	23	0.6	0.01	0.7	26	1.7
По чернобыльским источникам	-	1.8	-	47.7	0.2	3.8	37.4	-	-	1.4	4.9	-

В качестве инертной среды использовали газообразный аргон.

Порошкообразный кремнийсодержащий материал (песок, бетон или серпентинит) засыпали в подготовленный графитовый тигель, в котором размещали образец оболочечной твэльной трубы и подпрессовывали для обеспечения плотного контакта материалов.

Собранное нагревательное устройство помещали в многосекционный графитовый экран с выполненными в боковой части сквозными отверстиями для измерения температуры непосредственно на поверхности тигля. Сборку размещали на графитовом диске нижнего подвижного токоподвода, затем перемещением нижнего токоподвода вверх при помощи винта через пружину зажимали нагревательное устройство между токоподводами. Пружина обеспечивала надежный электроконтакт при проведении эксперимента и компенсировала удлинение нагревательного устройства при разогреве.

После закрепления нагревательного устройства между токоподводами закрывали фланец вакуумной камеры, включали форвакуумный насос и через вентиль-оливку тонкой регулировки потока газа в течение 0,5 ч откачивали воздух из камеры. Затем отсекали форвакуумный насос и через вентиль-оливку заполняли камеру аргоном. Такой режим откачки воздуха и заполнения аргоном существенно снижал потери веса порошкообразных материалов.

Уровень разрежения атмосферы в вакуумной камере и ее заполнения аргоном контролировали образцовым манометром давления со шкалой 0...760 мм рт. ст.

При достижении атмосферного давления в камере поступление аргона перекрывали, подавали электропитание на регулятор напряжения и через смотровое окно контролировали температуру тигля. Скорость подъема температуры на тигле после 800 °С составляла 300 °С/мин до 1550 °С.

Процесс повышения температуры нагревательного устройства сопровождался повышением давления аргона в камере, и это вызывало необходимость стравливания аргона в отсасывающую вентиляцию через вентиль-оливку. После окончания процесса нагревательное

устройство отключали, вентиль-оливку перекрывали и печь охлаждалась со скоростью 200 °С/мин в интервале температур 1550...800 °С. Давление аргона в камере падало на 200 мм рт. ст. при достижении комнатной температуры.

МЕТОДИКА МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на образцах, полученных в результате взаимодействия циркониевой оболочечной трубы с песком, бетоном и серпентинитом при температуре 1550 °С в течение 5 мин в вакууме в графитовом тигле.

Металлографические исследования проводили на образцах, залитых в серу, приготовленных шлифованием на абразивных материалах с различной величиной зерна: от 150 до 9 мкм. В качестве охлаждающей жидкости в процессе приготовления шлифов использовали воду.

Структуру образцов исследовали с помощью оптического исследовательского металлографического микроскопа МИМ-10. Фотографии микроструктуры сделаны при увеличении x200 в светлом поле.

Фотографии графитовых тиглей сделаны с помощью фотоувеличителя «Беларусь» при увеличении x2.

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 100 и 200 г.

При распознавании полученных фаз качественными признаками являлись форма, цвет, размеры образованных фаз, способность отражения света.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Взаимодействие циркониевой трубы с песком

В результате расплавления песка в тигле, в котором находился образец оболочечной трубы из сплава Э-110 (рис. 3), образовался монолитный пористый конгломерат, в котором находилась поврежденная оболочка.

Макроструктурный анализ показал, что циркониевая труба равномерно поражена язвами округлой или овальной формы (до ~40% объема, рис. 3,а).

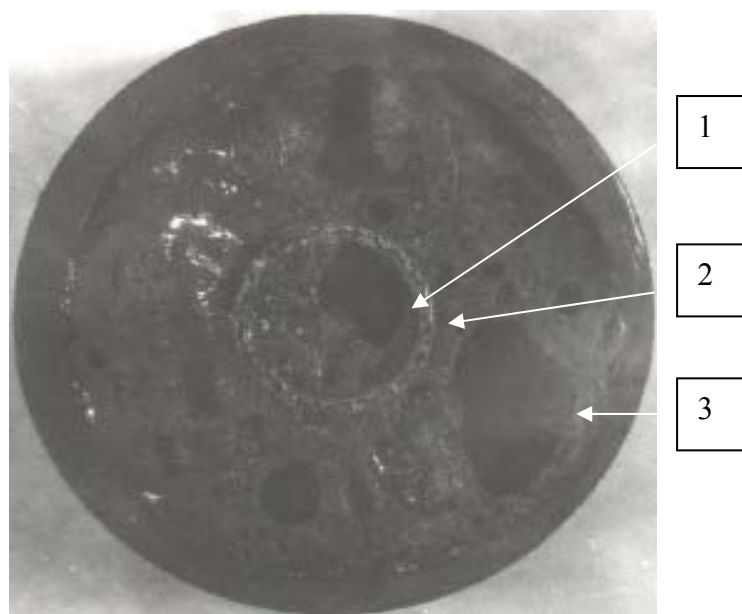
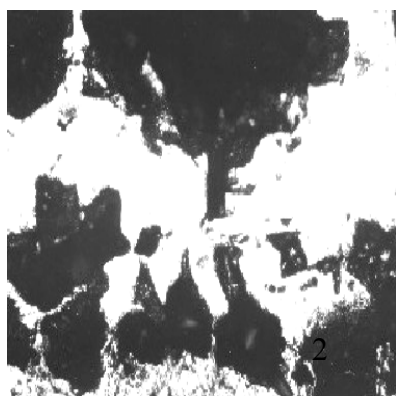
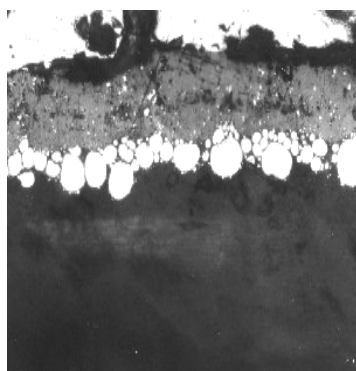


Рис. 3. Сплавление песка с циркониевой трубой



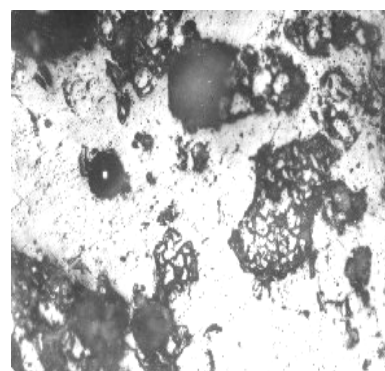
Зона 1

Рис. 3а. Разрушение Zr-трубы (1) при взаимодействии с песком



Зона 2

Рис. 3б. Зона взаимодействия (1) песка (2) и Zr-трубы (3)



Зона 3

Рис. 3в. Микроструктура расплавленного песка

В наибольшей степени пострадали приграничные участки. Повреждения носили равномерный характер. Величина поврежденных участков находилась в пределах от ~50 мкм до нескольких миллиметров. Значения микротвердости на сохранившейся части трубы составляли 5100...5600 МПа. Полученные значения не соответствуют исходным значениям микротвердости твэльной трубы, которые находились в пределах 1670...1900 МПа.

Микроструктурный анализ показал, что в месте соприкосновения кусочка оболочечной твэльной трубы с песком образовалась зона взаимодействия темно-серого цвета, монолитная, матовая, с включениями светлого цвета. Ширина этой зоны различна и составляет 60...100 мкм. На некоторых участках она отсутствует, как правило, там, где нет зоны соприкосновения с песком. На отдельных участках зона взаимодействия песка с циркониевой трубой становится двуслойной. Эти слои чаще всего близки по толщине, цвету, структуре. В основе

матрицы образца силикатная керамика – смесь стеклокерамических фаз с частицами интерметаллида Zr-Me. Для зоны взаимодействия (рис.3б) характерно наличие равномерно распределенных светлых частиц, различной, часто округлой формы. Размер этих частиц достигает 15 мкм, но, как правило, они находятся в пределах 3...5 мкм. Эти частицы представляют собой образования из мелких глобулярных частиц оксида циркония (непрореагировавшие при расплавлении) и других оксидов, содержащихся в песке.

Взаимодействие оболочечной трубы с серпентинитом

В результате взаимодействия образца оболочечной твэльной циркониевой трубы и расплавленного серпентинита (рис.4) образовалось малопористое образование, цвет которого практически не отличался от цвета графитового тигля. Основная масса расплавленного

серпентинита застыла вокруг циркониевой трубы с образованием пор вблизи границы с тиглем.

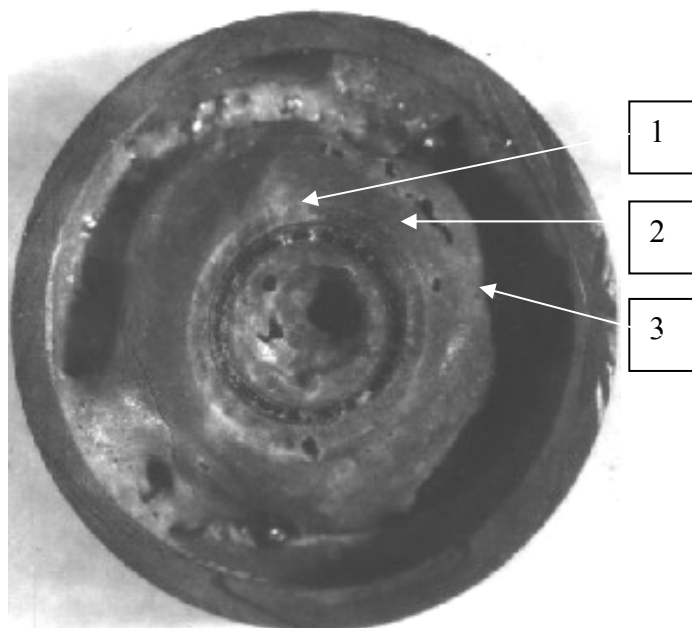
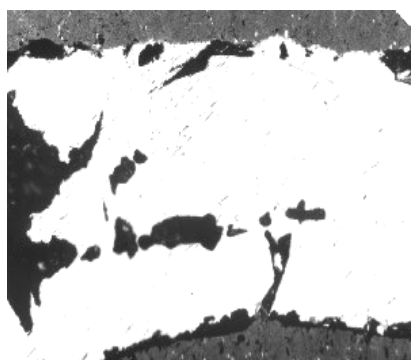


Рис. 4. Сплавление серпентинита с циркониевой трубой



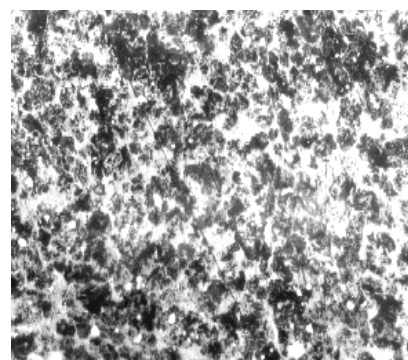
Зона 1

Рис. 4а. Циркониевая оболочка в расплавленном серпентините



Зона 2

Рис. 4б. Зона взаимодействия циркониевой трубы с серпентинитом



Зона 3

Рис. 4в. Микроструктура расплавленного серпентинита

Циркониевая труба, так же как и при взаимодействии с песком, повреждена (рис.4а). Однако степень повреждения меньше почти в два раза 20...25%. В серпентините иной характер разрушения оболочечной трубы: крупные язвы (до 600 мкм) часто расположены в радиальном направлении, иногда полностью проходят через всю стенку трубки. Такие крупные разрушения равномерно расположены по диаметру трубы через каждые 1500...2500 мкм. Между некоторыми из них по центру трубы расположены более мелкие, часто ориентированные тангенциально.

Значение микротвердости трубы после сплавления с серпентинитом составляет 6000...6770 МПа, что позволяет сделать вывод о значительном окислении циркония. Между

циркониевой трубой и расплавленным серпентинитом образовалась зона взаимодействия (рис.4б). Ширина зоны с наружной стороны трубки находится в интервале от 120...150 до 300...370 мкм, с внутренней стороны 60...250 мкм. На отдельных участках происходит расслоение зоны взаимодействия. Чаще всего это имеет место, когда ширина зоны взаимодействия превышает 150...170 мкм.

Зона взаимодействия представляет собой гомогенную силикатную композицию с большим количеством светлых мелких частиц. Форма их разнообразна, чаще всего округлая. Размер редко превышает 20...25 мкм.

Анализ в поляризованном свете показал, что они имеют различную природу, их состав отличается

содержанием оксидов. Частицы серого цвета, непрозрачные, представляют собой смесь оксидов и, возможно, интерметаллидов, другие - светлые, прозрачные, силикатоподобные с содержанием оксидов и интерметаллидов.

Значения микротвердости в зоне взаимодействия - переходном слое – находятся в интервале 5600...6017 МПа.

Взаимодействие циркониевой трубы с бетоном

Расплав бетона с кусочком оболочечной трубы из циркониевого сплава (рис.5) визуальюно во многом

напоминает расплав циркониевой трубы с песком. Однако в сплаве с бетоном поры распределены преимущественно равномерно и содержится большое количество белесых включений силикатной природы. Это частички нерасплавленного бетона. Наиболее крупные из них достигают 1...2 мм. Характерны для полученного расплава и крупные, равномерно распределенные по объему спекшейся массы, поры.

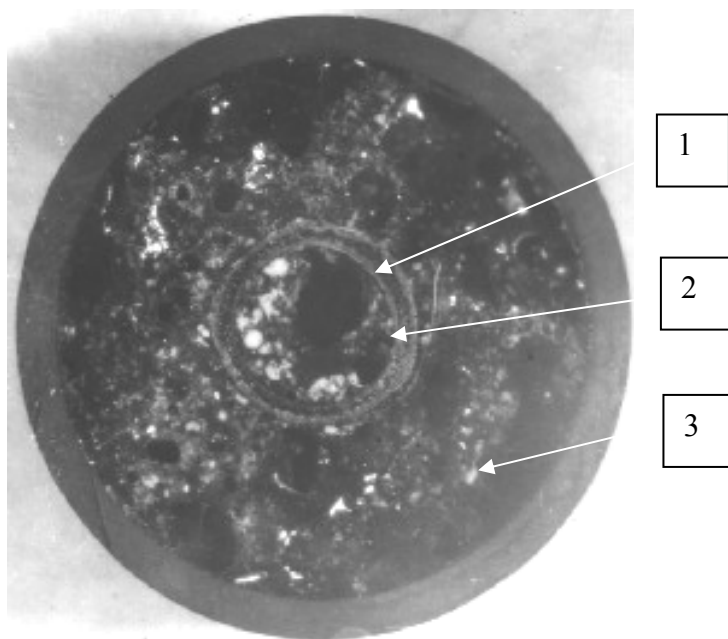
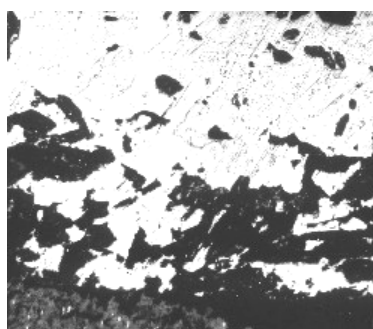
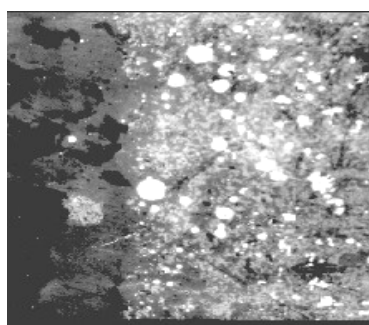


Рис.5. Сплавление бетона с циркониевой трубой



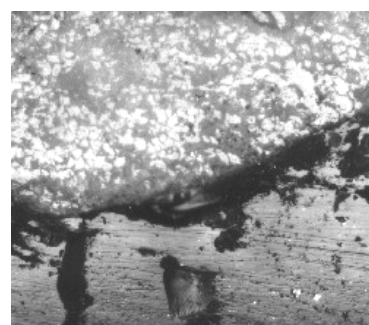
Зона 1

Рис. 5а. Циркониевая оболочка в расплавленном бетоне



Зона 2

Рис. 5б. Зона взаимодействия циркониевой трубы с бетоном



Зона 3

Рис. 5в. Микроструктура расплавленного бетона

Разрушения циркониевой трубы представляют собой отдельные язвы (наиболее крупные достигают 100 мкм), равномерно расположенные в теле трубы (рис.5а). Объем повреждений можно оценить 15...20 %.

Значения микротвердости циркониевой трубы при сплавлении с бетоном составляют 5600...5700 МПа.

На границе расплавленного бетона и оболочечной трубы образуется зона их взаимодействия (рис.5б). Ширина зоны изменяется от 100 до 600 мкм. На участках, где наибольшая ширина зоны взаимодействия, отмечена наименьшая толщина оболочечной трубы до 200 мкм. Зона взаимодействия представляет собой механическую смесь соединений серого и более темного цветов. В нем находится также большое

количество светлых включений, преимущественно округлой формы. Размер включений различен: от мелких (3...6 мкм) до более крупных, которые достигают 50 мкм, а иногда и более крупных. Природа включений также различна - это и смесь оксидов, и силикатных образований.

Значения микротвердости зоны взаимодействия составляют 7000...7300 МПа, что очень близко к значению микротвердости бетона. Значения микротвердости расплавленного бетона - 7300...7600 МПа.

Сферические частицы, состоящие в основном из оксидов металла, наблюдаются чаще всего в материале, где бетон является составляющей частью расплава. Эти частицы располагаются в основном в нижней части расплава. Состав «металлических» сферических частиц определяется теми примесями элементов, которые входят в состав бетона.

В процессе сплавления происходит процесс восстановления металлов и объединения их в виде сферических частиц. Если судить по размерам сферических частиц этот процесс наиболее интенсивно идет при плавке в графитовых тиглях.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований взаимодействия расплавленных кремний-содержащих материалов (песок, бетон, серпентинит) с трубой из циркониевого сплава установлено, что наиболее интенсивное взаимодействие твэльной трубы отмечено в расплаве песка.

К настоящему времени одним из наиболее любопытных результатов является образование в расплаве сфероподобных частиц металлического вида. Эти частицы образуются в результате плавления исходных материалов в тиглях из

графита. Этот факт подтверждает наблюдение, что материал расплава взаимодействует с материалом тигля. Анализ состава большинства таких частиц показывает, что это в основном соединения состава материала шихты (песок, серпентинит, молибден) с кремнием.

Сфероподобные частицы с металлическими элементами, вероятно, образуются в процессе охлаждения, формируясь в низкотемпературной аморфной части.

Полученные данные свидетельствуют, что силикатсодержащие материалы при высоких температурах (до 1550 °С) являются причиной значительных повреждений циркониевых труб. Причем наиболее существенные повреждения происходят при взаимодействии циркониевых труб с песком и серпентинитом, которые являются основой материалов биологической защиты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.М. Пазухин. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // *Радиохимия*. 1994, т. 36, в. 2, с. 97-142.
2. В. Гончар, А.В. Жидков. *Динамика высокотемпературного взаимодействия аварийного ядерного топлива с конструкционными материалами РБМК*. НТЦ «Укрытие» НАН Украины, Чернобыль.
3. *Физико-химические свойства окислов* / Под ред. Г.В. Самсонова: Справочник. М.: «Металлургия», 1969, 455 с.
4. Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. *Диаграммы состояния силикатных систем*: Справочник. Л.: «Наука», 1969, т.1, с.114-125.

Статья поступила в редакцию 10.09.2008 г.

МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЇ ОБОЛОНОК ТЕПЛОВІДІЛЯЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ З МАТЕРІАЛАМИ, ЩО МІСТЯТЬ КРЕМНІЙ

В.С. Красноруцький, А.П. Данилов, В.К. Яковлев, В.М. Євсєєв, Р.В. Матющенко, О.О. Слабоспицька, Я.О. Куштим

Проведено дослідження взаємодії цирконієвої оболонки тепловідляючого елемента з матеріалами, що містять кремній та використовуються в будівельних конструкціях реактора та матеріалах біологічного захисту. Представлено результати досліджень мікроструктури та значення микротвердості з'єднань, отриманих при взаємодії цирконієвої оболонки тепловідляючого елемента з матеріалами, що містять кремній – піском, серпентинітом та бетоном.

MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF INTERACTION OF FUEL ELEMENT ZIRCONIUM CLADDING WITH SILICON CONTAINING MATERIALS

V.S. Krasnorytsky, A.P. Danilov, V.K. Yakovlev, V.M. Yevsyeyev, R.V. Matyushchenko, O.O. Slabospytka, Ya.O. Kushtym

The studies of interaction of zirconium cladding of with materials containing silicon and used in nuclear reactor building constructions and biological shielding were carried out. In this report the results of microstructural study and microhardness data of compounds, which were obtained as a result of interaction of zirconium clode with materials containing silicon (sand, serpentinite, concrete) are presented.