

Таким образом, средние значения пороговой энергии образования устойчивых пар Френкеля для V, V-Gr, V-МО равны, соответственно, 18.8, 23.2, 22.1 (эВ).

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования процессов смещения в ванадиевых сплавах установлено, что в сплавах пороговая энергия смещения возрастает (по сравнению с однокомпонентными материалами) практически во всех кристаллографических направлениях за счет появления неоднородности в цепочках замещающих соударений. Превалирующим механизмом образования смещений в твердых растворах внедрения для атомов растворенного компонента является механизм перехода в соседнюю кристаллическую ячейку, на что затрачивается минимальная энергия, сравнимая с энергией термической миграции.

Информация о величине E_d и их угловых зависимостях позволяет надлежащим образом ориентировать модифицирующие пучки и регулировать их энергию, чтобы сформировать заданные дефектные структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирсанов В.В. ЭВМ - эксперимент в атомном материаловедении. М.: Энергоатомиздат, 1990 . - С. 14-22 .
2. Johnson R.A., Oh P.J. Analytic embedded atom method model for bcc metals // J.Mater.Res. 4, 1989, p. 1195.

ЗАЩИТА ЦИРКОНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ СОРБЦИОННОЙ ОТКАЧКОЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ (ГПД)

В.М.Ажажа, Б.В.Борц,
Л.В.Карнацевич,
В.С.Коган, И.М.Неклюдов
(ННЦ ХФТИ)

В наиболее распространенных в настоящее время водо-водяных корпусных реакторах типа ВВЭР теплоноситель имеет высокое давление (до 16 Мпа) и, проходя активную зону, нагревается до достаточно высоких температур (300-350⁰С). Это предъявляет высокие требования к жаропрочности материалов оболочек твэлов (кроме требования минимальности сечения захвата тепловых нейтронов). Требованиям жаропрочности лучше всего удовлетворяют сплавы циркония и нержавеющей стали. По сечению же захвата тепловых нейтронов лучше всего АІ (0,07 барна) и цирконий (0,17 барн). У компонентов нержавеющей стали эти сечения на порядки больше (от 2,5 барна у Fe и до 5,8 у Ti). Таким образом, практически единственным материалом для оболочек твэлов является Zr и его сплавы.

Однако Zr имеет существенный недостаток: при взаимодействии с некоторыми активными газообразными и летучими продуктами, выделяющимися из ядерного топлива во время работы реактора, он теряет свою первоначальную высокую жаропрочность. Йод вызывает коррозионное растрескивание под нагрузкой. Для паров воды являются хорошим катализатором диссоциации молекул с образованием водорода, вызывающего охрупчивание материала оболочки. Кроме того, водород может образовываться на внутренней поверхности оболочки в результате радиолитического расщепления воды под влиянием реакторной радиации. Ряд патентов [1-4] предлагает защиту внутренней поверхности Zr - оболочек ТВЭЛов напылением алюминия, электролитическим осаждением меди, анодированием, нанесением силицидов, оксидов и других защитных покрытий. Однако все эти способы не технологичны, дороги и не всегда эффективны. Большая внешняя нагрузка на оболочку со стороны теплоносителя частично компенсируется закачкой в ТВЭЛы до их установки в реактор нескольких десятков атмосфер гелия. Однако, разряжая оболочку ТВЭЛа в начале его кампании, этот гелий совместно с выделяющимся в процессе работы реактора ГПД (в основном, Хе и Кг) может создать внутри оболочки распирающее давление, превосходящее сжимающее давление теплоносителя. Для сдерживания роста газового давления под оболочкой ТВЭЛа в нем оставляют свободное пространство, так называемый газосборник. Однако, это значительно удлиняет ТВЭЛы, а значит, и увеличивает габариты реактора, что приводит к увеличению капитальных затрат при сооружении реактора и расходов по его эксплуатации, связанных с периодической заменой ТВЭЛов.

Данная работа посвящена попытке использовать сорбционное поглощение газообразных и летучих продуктов в ТВЭЛах для предохранения их Zr оболочек от воздействия этих продуктов, вызывающих опасность разрушения со всеми тяжелыми экологическими и технико-экономическими последствиями.

*Адсорбция инертных газов (Хе, Кг) в ТВЭЛе
при высоких температурах и давлениях*

В нескольких публикациях [5-8] было показано, что ряд адсорбентов при высоких температурах и давлениях, соответствующих условиям в ТВЭЛах атомных реакторов, вполне удовлетворительно адсорбирует Хе и Кг. В этих работах использовались изотермы избыточной (или Гиббсовой) адсорбции $A_{изб}(P)_T$, получившиеся непосредственно из эксперимента. Для расчета термодинамических характеристик этих газов по экспериментальным изотермам $A_{изб}(P)_T$ определялись изотермы абсолютной адсорбции $A_{абс}(P)_T$ на количество адсорбтива (газа), содержащееся в объеме (U_a), равном объему адсорбированной фазы (адсорбата) на единицу массы адсорбента.

$$A_{абс} = A_{изб} + U_a \delta_T \quad (1)$$

где $U_a \delta_r$ - плотность газа, соответствующая данному давлению P .

Поскольку

$$A_{abc} = U_a \delta_a, \quad (2)$$

где δ_a - плотность адсорбата

$$A_{изб} = U_a (\delta_{и} - \delta_r). \quad (3)$$

При малых давлениях газа $\delta_r \ll \delta_a$ и $\delta_a - \delta_r \equiv \delta_{и}$,

$$\text{т.е. } A_{изб} = A_{abc} \quad (4)$$

Обе изотермы совпадают.

При увеличении δ_r рост A_{abc} с давлением замедляется, достигает более или менее пологого максимума ($d A_{изб}/dp = 0$) и сменяется падением вплоть до нуля, когда $\delta_r = \delta_a - A_{abc}(P)_T$ плавно растущее с давлением, начиная с некоторых давлений, обгоняет рост $A_{изб}(P)$. Изотермы $A_{abc}(P)_T$ и $A_{изб}(P)_T$ расходятся. Это расхождение становится особенно большим, когда $A_{изб}$ достигает максимума, и рост сменяется падением.

Все сказанное выше следует из традиционных теорий физической адсорбции, исходящих из представления о двухфазности системы адсорбат-адсорбент и наличии геометрической поверхности раздела между ними. Теория объемного заполнения микропор, развитая академиком Дубининым с сотрудниками [9], приводит к выводу однофазности этой системы при размерах пор адсорбента, близких к размерам молекул адсорбирующегося газа. Таким образом, система адсорбат-адсорбент, которая для макро- и переходнопористых адсорбентов могла рассматриваться как двухфазная, становится в случае микропористых адсорбентов (МПА) однофазным твердым раствором. Подобно тому, как двухфазный коллоидный раствор превращается в истинный однофазный молекулярный раствор при размерах твердых коллоидных частиц, близких к размерам молекул жидкости.

Применяя эти соображения к микропористым адсорбентам в твэлах атомного реактора, мы неизбежно приходим к выводу, что все сорбирующееся вещество, находящееся в поле адсорбционных сил в микропорах адсорбента, является растворенной в нем компонентой однофазного твердого раствора. Границей его раздела со свободной газовой фазой является не поверхность адсорбата объемом U_a внутри пор, а внешняя геометрическая поверхность адсорбента. В поле адсорбционных сил находится не только адсорбат объемом U_a , но и адсорбтив, заполняющий остальную часть микропор ($U_{мн} - U_a$), где $U_{мн}$ - полный объем микропор.

Таким образом, расчеты, связанные с работой МПА в твэлах атомных реакторов, нельзя основывать на изотермах $A_{изб}(P)$ или $A_{abc}(P)$, как это делалось во всех прежних работах. Нужно ввести новое понятие полной изотермы: $A_{полн}(P)_T$.

$$A_{\text{полн}} = U_a \delta_a + (U_{\text{мн}} - U_a) \delta' r, \quad (5)$$

где $\delta' r$ - средняя плотность адсорбтива в микропорах. Из (1), (2), (3) и (5) следует, что

$$A_{\text{полн}} > A_{\text{абс}} > A_{\text{изб}}. \quad (6)$$

Следовательно, расчеты снижения парциальных давлений Хе и Кг на оболочку твэла, за счет поглощения некоторого их количества адсорбентом, при использовании изотерм $A_{\text{изб}}(P)$ или $A_{\text{абс}}(P)$ дает завышенные значения количества газа, оставшегося свободным, который и определяет давление на оболочку твэла. В действительности, количество свободного газа меньше. Количество же связанного с адсорбентом газа, вышедшего из ансамбля газовых частиц, молекулярное движение которых создает давление, существенно больше, то есть использование адсорбента в твэле более эффективно, чем это следует из оценок предыдущих работ [8]. Построение полных изотерм требует определения свободного пространства измерительной камеры, исключая из него не только каркас адсорбента (U_K), как это делалось в прежних работах, а весь объем адсорбента в границах его внешней поверхности. Это можно сделать, например, дополнив калибровочные измерения с помощью гелия (гелиевая пикнометрия) экспериментом, в котором кассета с адсорбентом заменена плотным металлическим блоком той же формы и того же объема, что и кассета. При этом пустоты между границами адсорбента в его слое можно оценить по плотности их упаковки.

Поглощение газообразных и летучих веществ в твэлах нераспыляемыми геттерами (НРГ)

В последние годы появилось много патентов и публикаций, посвященных нераспыляемым геттерам [10-13]. Однако, все они либо описывают технологии их получения, либо результаты измерений их откачных характеристик (быстроты откачки, предельного вакуума, сорбционной емкости). Объяснения полученных результатов строились на основе рассмотрения механизма поглощения ими газов как одномоментной хемосорбции. Однако в ряде экспериментов обнаруживаются результаты, не укладывающиеся в эту модель. Экспериментальные точки выпадают из зависимостей, характерных для этой модели. Как правило, такие результаты в упомянутых публикациях игнорируются или констатируются без объяснений. В качестве примера приведем рис. 1 [14], на котором приведены изотермы в логарифмических координатах сорбции водорода геттерным сплавом. Видна квадратичная зависимость $p = bg^2$ (так называемый закон Сиверта, описывающий хемосорбцию). Однако при малых заполнениях экспериментальные точки систематически выпадают из этой зависимости. Зато они хорошо укладываются на линейную зависимость (Закон Генри), характерную для физической адсорбции (в логарифмических координатах квадратичная зависимость - прямая с угловым коэффициентом 2, линейная - прямая с угловым коэффициентом 1).

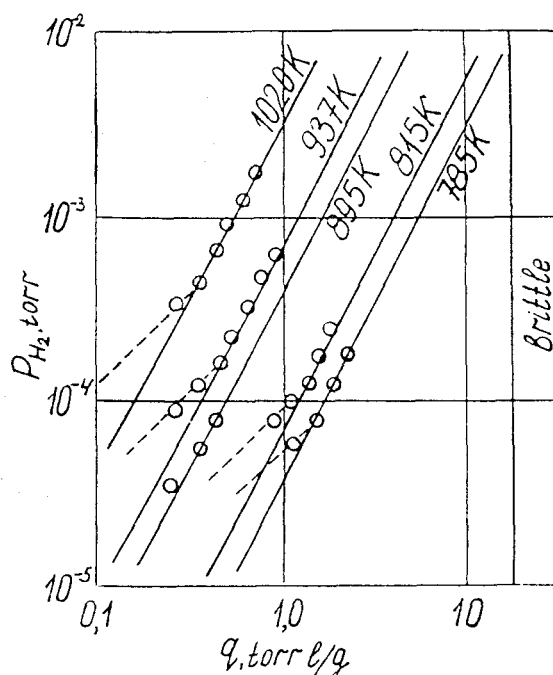


Рис. 1. Изотермы сорбции водорода геттером St-101 (при малых заполнениях видны отклонения от изотерм сивертса)

Подробное разбирательство в механизмах сорбции газа нераспыляемыми геттерами показало, что это сложный многостадийный процесс. Сначала физическая адсорбция на поверхности геттера (при малых заполнениях она превалирует, и на рис. 1 точки, уложившиеся на пунктирные прямые, соответствующие линейной зависимости $p = bg$, как раз с нею и связаны). Физсорбированные на поверхности геттера молекулы находятся на ней среднее время

$$\tau_{\text{ср}} - IQ_{\text{ср}} / kT, \quad (7)$$

где $Q_{\text{ср}}$ - теплота адсорбции. Если это время существенно больше среднего времени ($\tau_{\text{мигр}}$), за которое, слабосвязанная с поверхностью адсорбированная молекула, мигрируя по ней, встречает активный центр, ($\tau_{\text{ср}} \gg \tau_{\text{мигр}}$), то имеется большая вероятность такой встречи, диссоциации молекулы на этом центре с последующей диффузией образовавшихся атомов в объеме геттера. Если же

$$\tau_{\text{мигр}} - \tau_{\text{ср}} \text{ или даже } \tau_{\text{мигр}} \gg \tau_{\text{ср}}, \text{ то}$$

вероятность такой встречи невелика. С большей вероятностью молекула десорбируется обратно в газовую фазу. Величина $\tau_{\text{мигр}}$ зависит от ряда характеристик геттерного материала: от межузельных расстояний Δ кристаллической решетки в плоскости поверхности, энергии активации процесса миграции ($E_{\text{мигр}}$), от среднего расстояния (X) между активными центрами, или, что то же самое, от их плотности (n) на поверхности, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности диффузионного отвода в объеме геттера хемосорбционных частиц, блокирующих активные центры на поверхности.

$$\tau_{\text{мигр}} - (X/\Delta)^2 I E_{\text{мигр}} / \text{кТ} \quad (8)$$

Схема многостадийного процесса сорбции газов на НРТ приведена на рис. 2 [15].

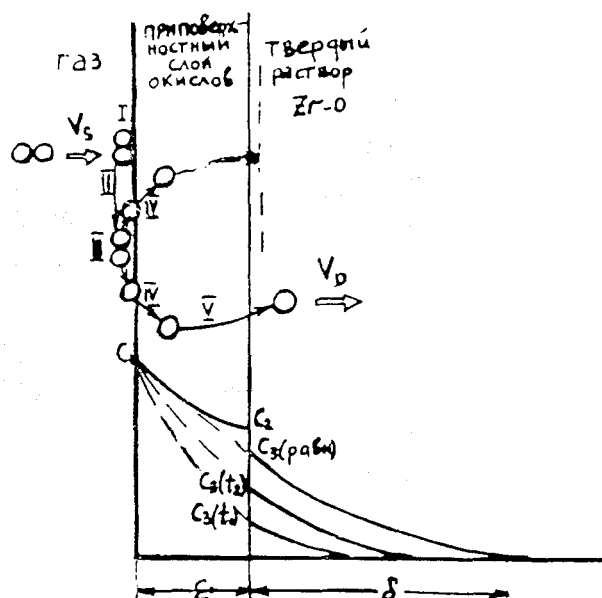


Рис. 2. Модель поглощения газа геттером: I. Физсорбция; II. Миграция; III. Диссоциация и хемсорбция; IV. Образование приповерхностного слоя (толщиной ϵ), $C_1 - C_2$ концентрации газа, δ - эффективная толщина диффузионного слоя в твердом растворе

На основе изложенной выше концепции многостадийности процесса взаимодействия газов с НРТ, было высказано предложение предохранять циркониевые сплавы оболочек твэла от взаимодействия с нежелательными веществами, путем помещения в твэл геттера более активного по отношению к этим веществам, чем материал оболочки, то есть, чтобы

$$\tau_{\text{ср}} / \tau_{\text{мигр}} \text{ геттер} \gg (\tau_{\text{ср}} / \tau_{\text{мигр}}) \text{ оболочка}. \quad (9)$$

Или (воспользовавшись (7) и (8)) подбирать геттер так, чтобы была максимальной величина

$$(\Delta/X)^2 I Q_{\text{ср}} - E_{\text{мигр}} / \text{кТ}. \quad (10)$$

Значит, нужно подбирать геттер так, чтобы $Q_{\text{ср}}$ было как можно больше $E_{\text{мигр}}$, чтобы в нем был высокий коэффициент диффузий газа в объем геттера, обеспечивающий малое X (большое n), и помещать геттер в наиболее холодном месте твэла (минимальное T).

На рис. 3 приведены температурные зависимости $\tau_{\text{ср}}$ и $\tau_{\text{мигр}}$ (для разных плотностей n активных центров на поверхности геттера). Видно, что величина $(\tau_{\text{ср}} - \tau_{\text{мигр}})$ растет с уменьшением температуры и увеличением плотности (n) активных центров. Естественно, что температурная зависимость эффективности геттера может быть монотонной. Она рас-

тет с уменьшением температуры, достигает при некоторой температуре максимальной величины, затем резко падает, так как прекращается диффузионный отвод в объем геттера газовых частиц, блокирующих на поверхности активные центры (быстро падает n). На рис. 4 [15] приведена соответствующая зависимость для поглощения водорода геттером. Видно, что интервал, которому соответствует рост поглощения с уменьшением температур (650-550 К), как раз соответствует температурам, имеющим место в твэле (280-380°C).

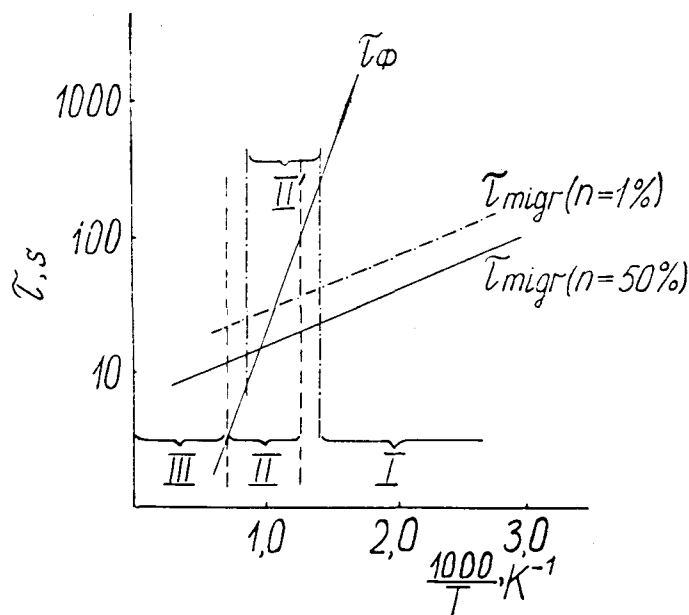


Рис. 3. Температурная зависимость средних величин времен пребывания физсорбированных молекул на поверхности геттера до десорбции ($\tau_{\text{ср}}$) и до встречи с активным центром ($\tau_{\text{мигр}}$). I. $\tau_{\text{ср}} > \tau_{\text{мигр}}$; II. $\tau_{\text{ср}} \sim \tau_{\text{мигр}}$; III. $\tau_{\text{ср}} < \tau_{\text{мигр}}$.

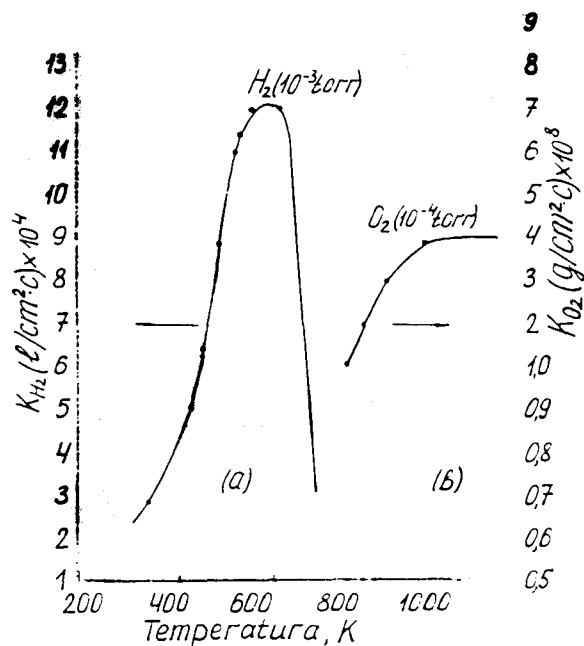


Рис. 4. Температурная зависимость быстроты откачки водорода нераспыляемым геттером.

Геттером, перспективным для защиты оболочек твэлов из циркониевых сплавов, является, например, тройной сплав Zr-V-Fe [10]. Экспериментально выявлена область концентраций компонент, которой соответствует максимальная его активность по отношению к парам воды и водороду. Исследования фазового состава сплавов, относящихся к этой области, и определение характеристик этих фаз должно дать ориентацию в целенаправленном поиске и других эффективных сплавов. Может быть, из менее дефицитных и дорогих компонент.

Показана принципиальная возможность решения проблемы защиты циркониевых оболочек твэлов атомных реакторов методом сорбции Xe и Kr, паров воды и водорода. Определены перспективные сорбенты для

этой цели. Решены принципиальные вопросы физики и физико-химических механизмов сорбционных процессов в условиях, соответствующих реакторным. Выяснены пути дальнейших исследований и разработок, необходимых для эффективной реализации рекомендованного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Канады № 773311. Заявка 21.03.66 г. (напрессовывание Al).
2. Патент Японии № 55-089792, опубликован 07. 07. 80 г. (нанесение плотного слоя меди).
3. Патент США № 112473. Заявка 03.02.71 г. (алитирование).
4. Патент Франции № 1456754. Заявка 30. 08. 65 г. (нанесение слоя силицида алюминия).
5. Barrer R.M., Papadopoulos R. The sorption of Kr and Xe in Zeolites at high pressures and temperatures. //Proc. R. Soc. Lond. A. 326, 315-330, 331-345, 1972.
6. Коган В.С., Колобродов В.Г. Адсорбция Kr на цеолите СаЕ-Т при высоких температурах и давлениях // ВАНТ. Сер.: Общая и ядерная физика. - 1985. - Вып. 1 (30). - С. 44-47.
7. Коган В.С., Колобродов В.Г. Адсорбция Хе на цеолите СаЕ-Т при высоких температурах и давлениях // ВАНТ. Сер.: Общая и ядерная физика. - 1986. - Вып. 1 (5). - С. 74-77.
8. Коган В.С., Колобродов В.Г. Об адсорбционном снижении давления газообразных продуктов деления в герметичном твэле // ВАНТ. Сер.: Общая и ядерная физика. - 1987. - Вып. 1 (7). - С. 70-73.
9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. - М.: Изд-во Военной академии хим. защиты, 1972.
10. Патент Великобритании № 2043691. Заявка 01.02.80 г. (тройной геттерный сплав Zr-V-Fe).
11. Патент Германии № 300361 от 07.08.80 г. (тройной геттерный сплав Zr-Ti-Fe).
12. Патент США № 4071335 (геттерный сплав из интерметаллического соединения Zr-Ni).
13. Патент Великобритании № 2043111. Заявка 01.02.80 г. (тройной геттерный сплав Zr-Ti-Ni).
14. Ажажа В.М., Коган В.С., Кривуля С.С., Свиначенко А.П. Нераспыляемые геттеры как поглотители водорода и его изотопов // ВАНТ. Сер.: Ядерно-физические исследования. - 1994. - Вып. 1 (27). - С. 20-25.
15. Ажажа В.М., Коган В.С., Шулаев В.М. Механизм газопоглощения в адсорбционно-диффузионных насосах // ВАНТ. Сер.: Ядерно-физические исследования. - 1991. - Вып. 1 (19). - С. 3-8.
16. Lichman D., Hebling A. Specific gas reactions of cer alloy - 400 getter material // Vacuum. 1961. Vol. 11. № 2, p. 109-113.