

Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С.

Физико-химическое моделирование и анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом

Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 1. С. 71-90.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА АКТИВНОЙ ЗОНЫ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА С ЖЕРТВЕННЫМ МАТЕРИАЛОМ

¹Гусаров В.В., ¹Альмяшев В.И., ²Хабенский В.Б., ²Бешта С.В., ²Грановский В.С.

¹ – *Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

² – *Научно-исследовательский технологический институт им. А.П.Александрова,
Сосновый Бор*

Аннотация

Рассмотрены вопросы функционального назначения, стратегии разработки и особенностей технологии нового класса материалов – жертвенных материалов устройства локализации расплава активной зоны. Показано, что жертвенный материал должен удовлетворять большому числу зачастую противоречивых требований. Предложены критерии выбора химического состава жертвенной композиции и микроструктурных параметров составляющих ее материалов. Очерчен и проанализирован круг возможных альтернатив. Приведены результаты разработки варианта жертвенной композиции.

Введение. Крупные аварии на АЭС ТМІ [1] и на четвертом блоке Чернобыльской АЭС [2], а также ряд других инцидентов на ядерных энергетических и специальных установках показали, что решение вопросов, связанных с безопасностью атомных реакторов, определяет перспективы развития всей отрасли атомной энергетики. В связи с этим, для развития атомной энергетики на ближайшие годы актуально создание надежных систем локализации расплава активной зоны и продуктов деления при запроектных авариях корпусных водоохлаждаемых ядерных реакторов.

Некоторые концепции локализации расплава при запроектных авариях АЭС предусматривают использование жертвенных материалов, которые, взаимодействуя с расплавом, поступающим в устройство локализации, изменяют его состав и свойства и создают условия для надежной работы устройства локализации расплава. Специфичность требований, предъявляемых к указанным материалам, приводит к необходимости разработки принципиально новых подходов к их проектированию, созданию и оценке функциональных возможностей.

Основной отличительной особенностью жертвенных материалов является необходимость удовлетворять очень широкому спектру требований по химическим, термодинамическим, теплофизическим, прочностным, термомеханическим, ядерным и др. свойствам. Указанный комплекс требований формирует критерии выбора химического состава, микро- и макроструктуры таких материалов, причем требования определяются не только сценарием протекания тяжелой аварии, но и концепцией локализации расплава и ее технической реализацией. Дальнейший анализ выполнен для устройства локализации расплава (УЛР) тигельного типа [3, 4].

Весь комплекс требований к жертвенному материалу в зависимости от этапа его функционирования можно разбить на четыре группы.

1. На этапе нахождения системы локализации расплава в режиме ожидания жертвенный материал должен обладать:

- долговременной механической прочностью;

- химической инертностью к атмосферным воздействиям;
- отсутствием заметной активации материала в нейтронном потоке.

2. На этапе взаимодействия с высокотемпературным расплавом активной зоны жертвенный материал должен обеспечить:

- интенсивное химическое взаимодействие с оксидной частью расплава активной зоны, эффективное охлаждение системы и уменьшение собственно температуры расплава, а также понижение плотности расплава до его инверсии с металлической частью расплава активной зоны, предотвращающей эффект фокусировки тепловых потоков на водоохлаждаемой поверхности корпуса УЛР в зоне верхнего слоя расплавленной стали и создающей благоприятные условия для последующей подачи воды на поверхность расплава;
- интенсивное химическое взаимодействие с металлической частью расплава активной зоны с окислением наиболее сильных восстановителей, входящих в ее состав (способных к образованию водорода при взаимодействии с парами воды);
- разбавление тепловыделяющего расплава, содержащего делящиеся материалы, с соответствующим уменьшением плотности энерговыделения от продуктов деления и обеспечение ядерной подкритичности системы;
- отсутствие равновесного или гравитационного расслоения расплава, формирующегося при взаимодействии жертвенного материала с оксидной частью расплава активной зоны;
- минимальное значение количества выделяющихся газов, паров и аэрозолей, в том числе радиоактивных, при взаимодействии жертвенного материала с расплавом активной зоны и после подачи воды на поверхность расплава;
- отсутствие образования критической массы при любых водо-урановых отношениях;
- понижение количества выделяющихся в газовую фазу наиболее опасных радиоактивных компонентов;
- высокую степень устойчивости конструкции в условиях динамической механической нагрузки и термоудара до начала активного химического взаимодействия жертвенных материалов с металлической и оксидной частями расплава активной зоны, т.е. обладать высокими значениями прочности, ударной вязкости, термостойкости.

3. На заключительном этапе существования системы в случае безаварийного цикла жертвенный материал должен обеспечить:

- возможность легкого и безопасного демонтажа конструкции при выводе АЭС из эксплуатации;
- экономичную утилизацию материала.

4. На заключительном этапе существования системы после локализации расплава активной зоны жертвенный материал должен обеспечить:

- стабильность существования образовавшегося твердого тела в течение длительного промежутка времени в условиях постоянно протекающих в нем химических и радиохимических процессов и при контакте с борированной водой и воздухом;
- низкие скорости выщелачивания продуктов деления из закристаллизованного тела.

Следует отметить, что в связи с практической невозможностью проведения колоссального количества разноплановых экспериментов, которое необходимо для

апробации всех возможных вариантов жертвенных композиций, при выборе химического состава, микро- и макроструктуры жертвенных материалов, одним из важных требований, предъявляемых к рассматриваемым альтернативам, является возможность достоверного моделирования поведения материала в широком диапазоне варьирования термических, химических и механических (термомеханических) воздействий, что обеспечивается наличием соответствующей физико-химической, теплофизической и термомеханической информации об альтернативных вариантах. Другим немаловажным требованием является экономическая целесообразность выбора его химических составляющих и технологий получения.

Разработка жертвенных материалов в отличие от разработки других классов функциональных или конструкционных материалов (строительного назначения, огнеупоров, теплоизоляций, материалов электронной техники, бытовой керамики и т.п.) имеет крайне ограниченный опыт (см., например, работы [5-14]) – жертвенные материалы представляют собой принципиально новый класс материалов – и не может базироваться на прецедентном подходе к решению материаловедческих и технологических задач. В такой ситуации поиск оптимального решения наиболее эффективен при использовании методов системного проектирования материалов.

Множественность задач, решение которых должно обеспечить использование жертвенных материалов, приводит к необходимости использования многокритериального подхода к выбору лучших альтернатив химического состава, микро- и макроструктуры и технологий жертвенных материалов. Отметим, что наличие связи между результатами выбора химического состава, микро- и макроструктуры материала и выбором технологии, вообще говоря, требует применения языка функций выбора, но использование иерархически построенных итерационных процедур выбора позволяет решить данную задачу и в рамках критериального языка. Важнейшим этапом формализации задачи является разработка моделей поведения жертвенного материала в режиме ожидания и в аварийных условиях, которые формируют основу для построения критериев выбора и процедур выбора альтернатив.

1. Модели и критерии. Множественность практически одинаковых по своей значимости требований, предъявляемых к жертвенному материалу, позволяет сделать заключение о том, что оптимальное решение может быть найдено только в рамках многокомпонентной системы. Дополнительным подтверждением этого является тот факт, что сам расплав активной зоны состоит из двух фаз (металлической и оксидной), каждая из которых по-разному взаимодействует с различными группами материалов (металлических и оксидных).

Жертвенный материал, как и любой материал, а тем более композиция материалов, представляет собой иерархическую систему. Рассмотрим наиболее важные для данного случая уровни иерархии материала. Так как уровень изотопного состава (проектирование материалов с определенным изотопным составом) в данном случае не реализуем из экономических соображений, то самыми нижними уровнями иерархии будут уровни химического и фазового состава (см. рис. 1). В качестве следующих иерархических уровней принято выделять микро- и макроструктуру материала. В данном случае указанные уровни могут оказать решающее значение на выбор той или иной альтернативы, так как в значительной степени определяют степень заполнения устройства локализации расплава жертвенными материалами, теплофизические, прочностные, термомеханические и др. свойства материалов, а также скорость их взаимодействия с расплавами. Следующие уровни модельной иерархии – структура изделий и конструкций – не связаны непосредственно с моделированием поведения материала, но, тем не менее, определяются характеристиками материалов,

обеспечивающих определенный уровень прочности, жесткости, пластичности, связности и т.п. отдельных элементов и всей конструкции в целом. Связь между отдельными уровнями структурной иерархии с точки зрения обеспечения потенциальных возможностей и формированием требований, проиллюстрированная на рис. 1, еще раз показывает, что выбор оптимального жертвенного материала в решающей степени определяется концепцией, на которой основывался принцип построения устройства локализации расплава.



Рис. 1. Элементы структурной организации разрабатываемой системы, их связь с обеспечением потенциальных возможностей системы и формированием требований к системе, а также с моделируемыми параметрами, свойствами и характеристиками элементов системы

Для обеспечения элементной (химической) базы альтернатив при разработке композиции жертвенных материалов требуется, прежде всего, построение моделей, описывающих химические и фазовые превращения в системе, определяющих изменение химического состава, агрегатного состояния и плотности сосуществующих фаз, а также вызываемые химическими реакциями и фазовыми переходами тепловые эффекты. Таким образом, на первом этапе моделирования осуществляется термодинамический анализ процессов взаимодействия жертвенной композиции с расплавом активной зоны.

Следующим этапом является построение системы сопряженных моделей кинетики химического взаимодействия, тепловыделения (телопоглощения), тепло- и массообмена. Моделирование на этом этапе требует уже не только данных о химическом составе жертвенных материалов, но и сведений об их микро- и макроструктуре, форме и размерах изделий.

Последним этапом, непосредственно связанным с поведением жертвенных материалов в системе, является этап моделирования процессов разрушения жертвенных материалов (изделий) под действием статических и динамических механических воздействий, а также термонапряжений. Отметим, что на стадии проектирования материала рассмотренные виды моделей являются только основой для построения критериев выбора. Вид критериев выбора уточняется в процессе итерационной процедуры выбора лучшей альтернативы. Подобная замена определяется как повышением жесткости требований, так и уточнением самих моделей поведения материала после того, как круг исходных альтернатив сужен.

2. Альтернативы. Очертим в первом приближении круг химических форм и особенности химического и фазового состава, микро- и макроструктуры потенциально возможных альтернатив жертвенных материалов. Прежде всего, следует отметить, что поиск альтернативных химических форм ограничивается классами металлов и оксидных соединений. Другие соединения в рассматриваемом диапазоне температур – 0-2500°C – будут либо разлагаться компонентами расплава активной зоны с образованием большого количества газообразных продуктов, либо, являясь химически устойчивыми (некоторые фториды), переходить в парообразное состояние. Соотношение химических компонентов в системе должно быть таким, чтобы удовлетворялись все ограничения, накладываемые условиями функционирования устройства локализации расплава. Априорно можно предположить, что для максимизации каждого критерия, построенного на модельных представлениях, которые опираются на свойства материала, определяемые его химическим составом, существует достаточно узкий набор возможных альтернатив. Подобное сужение объема альтернативных вариантов значительно упрощает процедуру выбора. Если не рассматривать некоторые альтернативы по соображениям экологической и экономической нецелесообразности включения в состав жертвенных материалов, а также заведомой неэффективности при решении рассматриваемых задач, то область макро- и микрокомпонентов жертвенной композиции можно описать как совокупность металлических и/или оксидных фаз, включающих Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, 3d-, 4d-, 5d-элементы (в основном, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr (Hf), Nb (Ta), Mo, W), La и некоторые лантаноиды. Заметим, что область макрокомпонентного состава жертвенной композиции будет существенно уже.

Условие максимально синхронного поведения жертвенной композиции при контакте с металлической и оксидной частями расплава активной зоны может быть удовлетворено либо комбинацией жертвенных материалов разного состава, либо созданием одного композиционного материала, обладающего уникальной способностью вступать в химическое взаимодействие с разными по своей химической природе расплавами с одинаковой скоростью. При этом комбинация жертвенных материалов должна состоять как минимум из двух типов материалов – металлического и оксидного.

В случае использования многокомпонентной композиции должна быть обеспечена синхронность взаимодействия каждого компонента с расплавом активной зоны, что возможно при высокой степени гомогенности распределения составляющих в материале при одинаковых термодинамических условиях и при строго заданном уровне и характере неоднородности распределения компонентов в жертвенной композиции.

В связи с тем, что до момента попадания в устройство локализации расплава активной зоны контактирует с различными элементами конструкции, указанные элементы необходимо также рассматривать как составляющие жертвенной композиции и соответствующим образом подходить к проектированию материалов, из которых они будут изготовлены.

Таким образом, высокая вариантность требований к жертвенным материалам, связанная с их многофункциональностью, позволяет заключить, что поиск одного жертвенного материала, который бы позволил удовлетворить сразу всем требованиям, скорее всего, обречен на неудачу. Вместе с тем, по-видимому, основу жертвенной композиции должно составлять ограниченное (минимальное) число жертвенных материалов.

Существенным фактором, снижающим область возможных альтернатив, является степень изученности (на настоящий момент) характера взаимодействия

расплава активной зоны с выбираемыми компонентами жертвенной композиции в связи с жесткими требованиями на прогнозируемость их поведения в условиях аварии. Поэтому по мере накопления знаний в области взаимодействия расплава активной зоны с жертвенными материалами возможности выбора будут расширяться, и в качестве лучшей альтернативы, в принципе, в дальнейшем могут быть определены другие композиции.

3. Анализ и выбор. В условиях нормальной эксплуатации АЭС жертвенный материал, размещенный в устройстве локализации расплава активной зоны, подвергается повышенному тепловому и радиационному воздействию, которое потенциально может приводить к изменению фазового состава, нарушению геометрии конструкционных элементов и другим неблагоприятным последствиям. В условиях нормальной эксплуатации и проектных аварий полностью не исключается контакт жертвенного материала с водой. При этом жертвенный материал не должен быть гигроскопичным и претерпевать фазовые, химические и радиационные превращения в течение всего срока эксплуатации АЭС.

Для ограничения интенсивности паровых взрывов при аварийной ситуации, когда из-за дополнительных отказов оборудования или ошибок персонала в устройство локализации возможно поступление воды одновременно с расплавом, может оказаться целесообразным размещение жертвенного материала в виде крупноячеистой структуры [4], которая также обеспечивает значительное увеличение поверхности взаимодействия расплава с жертвенным материалом и, как следствие, интенсификацию растворения. Поэтому важным требованием становится технологичность изготовления блоков жертвенного материала.

Поскольку в процессе нормальной эксплуатации априори нельзя исключить необходимость в периодических осмотрах элементов устройства локализации, то выбранный материал должен иметь низкую активацию в нейтронном потоке, характерном для подреакторных помещений.

Ввиду предполагаемого использования жертвенных материалов в больших количествах, разумно учитывать распространенность и стоимость сырья и величину затрат на изготовление материала.

После попадания в устройство локализации расплава активной зоны ядерного реактора размещенные в нем жертвенные материалы, вне зависимости от сценария аварии, должны вступить в химическое взаимодействие с металлической и оксидной составляющими расплава, окисляя наиболее активные восстановители – цирконий и уран, разбавляя их без образования новых жидких или твердых фаз, понижая температуру и обеспечивая инверсию металлической и оксидной жидких фаз. На следующем этапе – после подачи воды на поверхность образовавшегося расплава – состав поверхностного слоя расплава не должен содержать активных восстановителей, чтобы минимизировать генерацию водорода в процессе взаимодействия расплава с водой.

Выполненные в консервативной постановке расчетные оценки показали, что если в качестве жертвенного материала выбрать только металл, то тепловые нагрузки к поверхностям охлаждения в зоне расположения оксидной части ванны расплава, вследствие ограниченности ее глубины и высокой объемной плотности энерговыделения, могут превысить допустимые (по условиям запаса до критических тепловых нагрузок при кипении охлаждающей воды) значения [15].

Ситуацию может усугубить ухудшение теплообмена между оксидным и металлическим слоями в результате формирования теплоизолирующего слоя на границе двух жидких фаз, например карбидного. Поэтому применение металлического

жертвенного материала для разбавления расплава металла и снижения его температуры перспективно только в сочетании с оксидным жертвенным материалом.

Выбор железа в качестве макрокомпонента металлической части жертвенного материала практически безальтернативен, так как наряду с функциональной эффективностью и экономической целесообразностью – это практически единственный к настоящему времени материал, взаимодействие которого с расплавом активной зоны изучено при решении проблемы удержания расплава в корпусе реактора [16, 17]. Использование стали как составной части жертвенного материала обеспечивает решение следующих основных задач:

- эффективное снижение температуры сильно перегретой металлической составляющей расплава активной зоны, поступающей в ловушку, и недопущение кратковременного превышения критической плотности теплового потока водоохлаждаемых поверхностей корпуса УЛР при выходе на них расплава металлов;
- уменьшение объемной плотности энерговыделения в металлическом расплаве после инверсии слоев и соответственно теплонапряженности в нижней части корпуса.

Одним из основных критериев выбора оксидного жертвенного материала является обеспечение плотности образующегося расплава оксидной фазы, меньшей, чем плотность расплава металла, что приводит к перемещению последнего в донную часть ванны, обеспечивает лучшие условия теплоотвода от расплава и предотвращает интенсивное взаимодействие металла с водяным паром и водой (после ее подачи на поверхность расплава). При этом, выбирая состав, макро- и микроструктурные параметры, в частности, значение пористости оксидного жертвенного материала, необходимо учитывать располагаемый объем для его размещения, скорость взаимодействия, прочность, термостойкость и ряд других требований.

Для определения условия достижения инверсии могут использоваться различные методики. Результаты расчета скорости всплытия легких (опускания тяжелых) включений в расплаве, полученные с использованием выражения, приведенного в [18], представлены на рис. 2. Следует отметить, что указанные расчеты имеют оценочный характер. Более точные результаты можно получить, применяя подход, описанный в [19], где решена задача неустойчивости поверхности раздела двух жидкостей, когда более тяжелая из них ускоряется более легкой (тейлоровская неустойчивость). Отметим, что полученные величины скорости всплытия имеют тот же порядок, что и в предыдущем расчете, но они лишены неопределенности, связанной с выбором характерного размера. Из полученных результатов можно заключить, что даже небольшая разность плотностей расплавов ($\Delta\rho = 50 \text{ кг/м}^3$) обеспечивает достаточно высокую скорость проникновения и быструю инверсию расплавов.

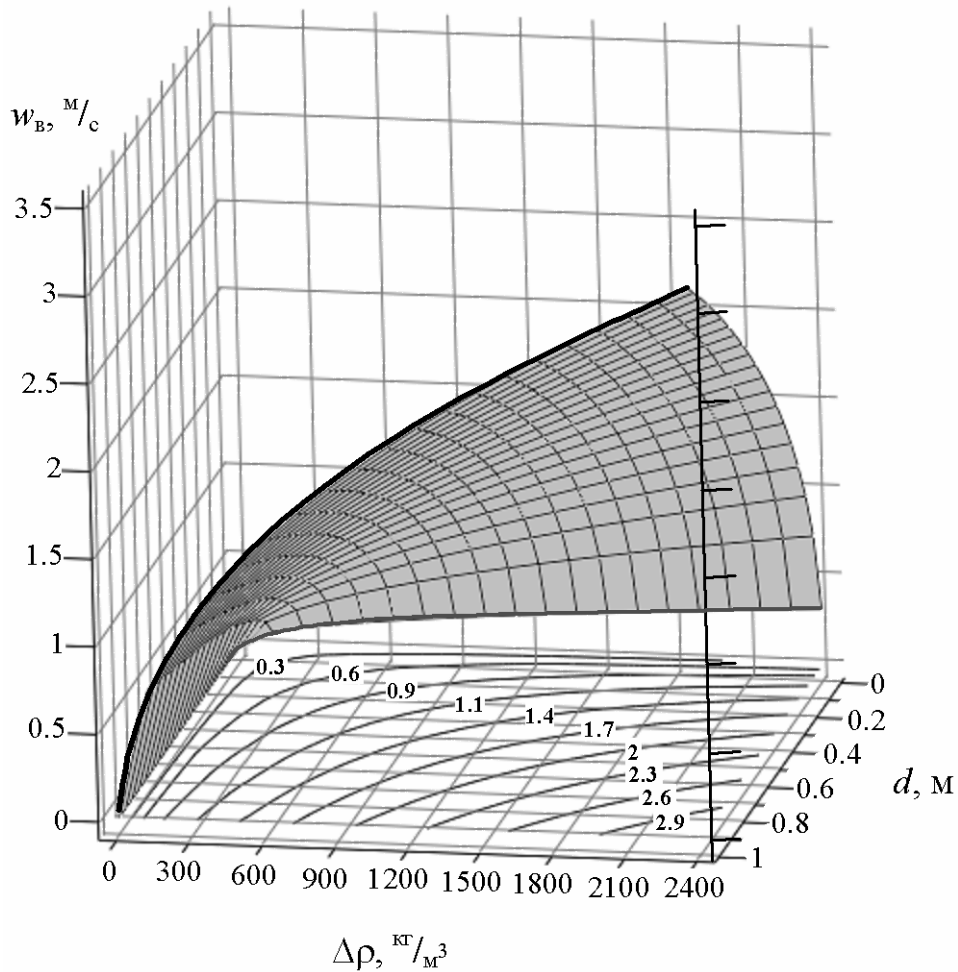


Рис. 2. Зависимость скорости всплытия оксидов при инверсии металлического и оксидного слоев (w_b) от разности плотностей оксидного расплава и расплава стали ($\Delta\rho$) и от величины характерных размеров телесных областей оксидной фазы (d)

Следующим важным условием, которому должны удовлетворять альтернативы, является гомогенность оксидного расплава, формирующегося при взаимодействии жертвенного материала с расплавом активной зоны, во всем концентрационном поле возможных составов (то есть отсутствие расслаивания двух оксидных жидкостей). Возможность расслаивания оксидного расплава ограничивает перспективы применения некоторых из оксидов. По имеющимся в литературе данным это, прежде всего, относится к оксиду кремния [20]. В некоторых источниках имеются сведения и о возможности существования концентрационной области гравитационного расслаивания расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$. Вообще, надо отметить, что вопрос о возможности существования областей ликвации расплавов для многих потенциальных альтернатив изучен крайне слабо. Исключением в этом плане является система $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}_n$, исследованная многими авторами в широком интервале концентраций компонентов, а также в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода [21]. Следует отметить, что несмотря на многочисленные исследования данной системы для более надежного прогноза поведения расплава активной зоны в контакте с жертвенными материалами, содержащими железо и оксиды железа, необходимо более прецизионное физико-химическое исследование как бинарных, так и тройных сечений четверной системы U-Zr-Fe-O в широком диапазоне варьирования значений температуры и парциального давления кислорода.

Другая существенная проблема локализации расплава активной зоны вызвана наличием в нем неокисленных активных восстановителей – урана и циркония, количество которых может изменяться в широком диапазоне в зависимости от сценария аварии. В присутствии неокисленных циркония и урана в расплаве будут протекать процессы, приводящие к генерации водорода в системе, а также к образованию других газообразных продуктов или металлов, что крайне нежелательно. Для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций при взаимодействии оксидов с цирконием и ураном и прогноза наиболее вероятных продуктов реакции проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия альтернативных оксидов с цирконием и ураном в широком диапазоне температур.

Результаты расчетов показали, что к числу термодинамически устойчивых оксидов из приведенного в разделе 2 (Альтернативы) списка альтернатив относятся только оксиды иттрия, лантана и некоторых лантаноидов, однако, они представляют очень незначительный практический интерес в качестве потенциальных макрокомпонентов жертвенного материала в связи с высокими значениями плотности расплавов на их основе, тугоплавкостью, малой распространенностью и высокой стоимостью. Следовательно, практически все потенциальные входящие в состав жертвенных материалов оксиды, будут восстанавливаться цирконием и ураном до соответствующих металлов и/или оксидов металлов с более низкой степенью окисления.

Одним из способов избежать негативных эффектов перехода компонентов жертвенного материала в газообразную фазу является использование оксидов металлов переменной валентности, которые могут обеспечить окисление активных восстановителей, входящих в расплав активной зоны, путем перехода от более высокой степени окисления к более низкой без образования газообразных или новых жидких фаз, т.е. расслоения расплава.

Высокие хладоресурсы жертвенной композиции могут быть достигнуты при условии существенного положительного баланса между теплотой, требующейся для нагрева жертвенных материалов до температуры взаимодействия, теплотой диссоциации (для случая диссоциирующих оксидов), теплотой плавления, растворения и теплотой химических реакций (окисление урана и циркония и пр.).

При выборе макрокомпонентов жертвенных материалов необходимо учитывать значения их температуры плавления, так как из литературных данных известно, что чем ниже температура плавления индивидуальных оксидов в поликомпонентных системах, тем ниже значения температуры их эвтектического плавления (см., например, [20, 21]), а, следовательно, также и температуры начала активного протекания химических реакций [22].

На основе вышеописанных функционально ориентированных критериев проводится первый этап сравнительного анализа альтернатив химического состава оксидного жертвенного материала. Причем число отобранных альтернатив должно быть небольшим, так как увеличение числа основных компонентов жертвенного материала может существенно усложнить как его технологию, так и процедуру анализа взаимодействия жертвенного материала с расплавом активной зоны при различных сценариях протекания аварии. Например, в работе [5] было выбрано две наиболее приемлемых по большинству критериев альтернативы.

Проанализируем основные альтернативы из перечисленных в разделе 2 (Альтернативы). Оксид алюминия – один из самых перспективных оксидов по значениям плотности и теплоты плавления. Преимущества жертвенного материала на основе этого оксида рассмотрены в работе [23]. Однако он имеет существенные недостатки: обладает высокой температурой плавления и образует при взаимодействии

с цирконием и ураном газообразный продукт (Al_2O). Таким образом, оксид алюминия может рассматриваться в качестве перспективной альтернативы при разработке жертвенного материала только в композиции с другими оксидами.

Вне зависимости от выбора состава жертвенного материала оксиды железа будут присутствовать в расплаве активной зоны ядерного реактора как продукты окисления конструкционных материалов реактора, поэтому использование оксидов железа в качестве компонентов жертвенной композиции не увеличивает число компонентов системы и, следовательно, не усложняет расчетное и экспериментальное исследование физико-химических процессов в устройстве локализации расплава активной зоны, а значит, и обоснование эффективности применения оксидов железа в качестве компонентов жертвенного материала. В связи с этим, для материалов на основе оксидов железа существенно проще и надежнее может быть проведено обоснование концепции управления аварией и конструкции ловушки, по крайней мере, на данном уровне знаний. В настоящее время уже имеются определенные экспериментальные данные о бинарных и тройных сечениях системы U-Zr-Fe-O . По этим данным значения температуры плавления тройных эвтектик в системах $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}$ лежат в диапазоне $1280\text{-}1350^\circ\text{C}$, что должно обеспечить высокую скорость химического взаимодействия и растворения жертвенного материала в расплаве активной зоны ядерного реактора, а также возможность существования жидкой гомогенной ванны расплава при сравнительно низких температурах в широком диапазоне варьирования парциального давления кислорода. В системе оксидов урана, циркония и железа отсутствуют химические соединения, и расплав кристаллизуется с образованием простой эвтектической смеси оксидов железа и твердых растворов $(\text{U,Zr})\text{O}_{2\pm x}$, $(\text{Zr,U})\text{O}_2$. В такой системе проще прогнозировать путь кристаллизации расплава и, следовательно, количество жидкой и твердых фаз в зависимости от температуры. Плотность оксидов железа хотя и превышает плотность наиболее легких альтернативных вариантов (SiO_2 , MgO , Al_2O_3), но с запасом обеспечивает инверсию расплава при использовании жертвенного материала в объеме имеющегося в ловушке свободного пространства.

Использование Fe_2O_3 или Fe_3O_4 в качестве составляющих жертвенного материала обеспечивает окислительные ресурсы (Fe_3O_4 – в несколько меньшей степени), что в принципе позволяет окислить уран и цирконий без восстановления других оксидов, входящих в состав жертвенного материала, до металлов или газообразных соединений. Литературные данные и проведенный термодинамический анализ взаимодействия Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с расплавом активной зоны ядерного реактора позволяют считать, что при использовании Fe_2O_3 или Fe_3O_4 в качестве основных составляющих оксидной жертвенной композиции обеспечивается функциональность устройства локализации расплава активной зоны. Учитывая, что для условий нормального функционирования систем, находящихся в герметизированном реакторном пространстве, выделение газообразного кислорода из ловушки нежелательно, а это возможно в случае избыточного содержания Fe_2O_3 по сравнению с количеством неокисленных урана и циркония в расплаве, часть или весь Fe_2O_3 может быть заменен на Fe_3O_4 или композицию, обедненную также и оксидом железа, например, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ и др. Проведенный анализ показывает, что перечисленные положительные свойства оксидов железа как компонентов жертвенного материала, изученность диаграмм состояния с их участием, экологическая безопасность и экономическая целесообразность их применения делают практически неизменным условием эффективности жертвенного материала использование указанных составляющих в качестве функциональной основы жертвенной композиции.

Следует отметить, что в настоящее время практически отсутствуют теоретические и экспериментальные данные о взаимодействии сложных многокомпонентных систем с урансодержащими расплавами, поэтому применение многокомпонентных композиций для разработки составов жертвенных материалов, несмотря на их потенциальную перспективность, пока малореально.

Результаты многокритериальной оценки альтернатив (см. табл. 1), прошедших первоначальный отбор, показывают, что на существующем уровне знаний о физико-химических процессах взаимодействия расплава активной зоны с материалами, наиболее перспективной для оксидной жертвенной композиции является система $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вместе с тем, необходимо отметить, что увеличение объема специальной информации об альтернативах, а также даже небольшое изменение степени предпочтительности тех или иных критериальных характеристик может изменить значение обобщенного критерия и, следовательно, выбранную альтернативу.

Таблица 1.

Результаты многокритериальной оценки потенциальных альтернатив по алгоритму сведения к одному критерию

Альтернативы	Критерии					Обобщенный критерий
	Плотность расплавов	Температура начала активной зоны взаимодействия с расплавом	Скорость взаимодействия с расплавом активной зоны	Температура ликвидуса	Степень изученности	
Al_2O_3	1	0.3	0.6	0.5	0.9	0.66
Fe_2O_3	0.3	1	1	1	1	0.86
Fe_3O_4	0.3	1	1	1	1	0.86
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.88
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.88
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	0.9	0.8	0.9	0.8	0.5	0.78
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	0.9	0.8	0.9	0.8	0.5	0.78

Примечания: 1) значения критериев определялись путем ранговой оценки на основании проведенного выше анализа; 2) значение обобщенного критерия рассчитывалось как средневзвешенная величина, причем, весовые множители принимались равными единице

Следующий этап выбора состава композиции состоит в проведении расчетного и экспериментального анализа процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с компонентами жертвенного материала и установлении оптимальных соотношений между оксидами железа и алюминия.

Результаты термодинамических расчетов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с оксидом железа, проведенные для широкого интервала температур, показывают, что химический состав взаимодействующей системы меняется по мере вступления части жертвенного материала в химическую реакцию, и

после того, как Fe_2O_3 взаимодействует, начнется выделение кислорода, который, проходя через оксидную часть расплава и, поступая в более легкую металлическую часть, будет приводить к окислению компонентов металлического расплава (см. рис. 3, а). Отметим, что кроме кислорода ни один компонент не переходит в каких-нибудь заметных количествах в газообразную фазу не только при предполагаемой температуре взаимодействия (около 1600°C [15, 5]), но и во всем возможном в системе диапазоне температур – до 2500°C . Следует отметить, что полная или частичная замена Fe_2O_3 на Fe_3O_4 решает проблему избыточного кислорода в системе.

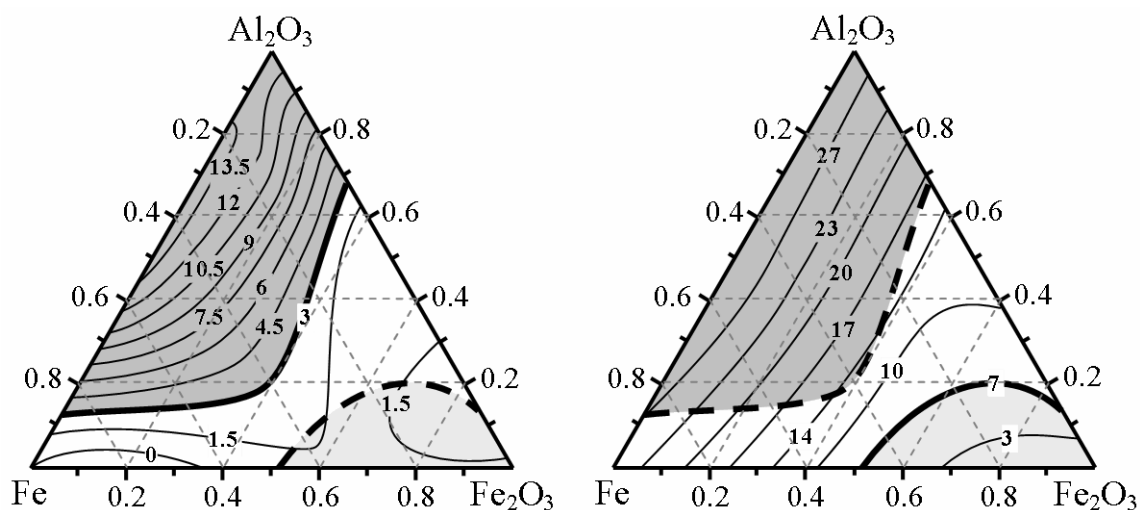


Рис. 3. Результаты термодинамических расчетов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенной композицией с учетом как химических реакций, так и тепловых эффектов для средней температуры ванны расплава 2150°C , представленные в координатах состав жертвенной композиции–свойство: а) количество образующихся газов (изолинии на рисунке, тонны); б) интегральные теплотери при взаимодействии расплава активной зоны с жертвенной композицией (изолинии на рисунке, $\text{МДж}\cdot 10^{-4}$).

По осям диаграммы отложены доли общего количества компонентов в системе.

Обозначения: \blacksquare - область нерекомендуемых соотношений компонентов из-за большого количества выделяющихся газов; \square - область нерекомендуемых соотношений компонентов из-за малой величины теплотери; \square - область рекомендуемых соотношений компонентов (оптимальные соотношения компонентов жертвенной композиции с точки зрения количества выделяющихся газов и величины теплотери при взаимодействии расплава активной зоны с жертвенными материалами).

При расчетах были выбраны следующие количества компонентов:

- состав расплава активной зоны ядерного реактора – UO_2 - 80 т, FeO - 2.5 т, ZrO_2 - 20 т, Zr - 12.5 т, Fe - 90.5 т, Cr - 18 т, Ni - 12 т;
- максимальное количество каждого из компонентов, оставляющих жертвенную композицию – Fe - 141 т, Fe_2O_3 - 85 т, Al_2O_3 - 64 т.

Термодинамические расчеты процессов взаимодействия оксида алюминия с расплавом активной зоны также проводились в предположении постепенного вступления жертвенного материала в реакцию с компонентами расплава активной зоны. Диапазон рассматриваемых температур в этом случае был существенно выше (2000 - 2500°C), что объясняется более высокими значениями температуры начала взаимодействия. Отличительной особенностью данной системы являлось образование в значительных количествах газообразных продуктов, представленных, в основном, Al_2O . Количество газообразных продуктов уменьшается при введении в композицию

оксидов d-элементов, например, оксидов хрома или железа [5] (см. рис. 3, а). При взаимодействии оксида алюминия с металлической частью расплава активной зоны также образуется значительное количество газообразных компонентов, представленным главным образом оксидом Al_2O . Особенно много газообразного алюминия, как показывают термодинамические расчеты, будет выделяться на ранних стадиях взаимодействия (в условиях более восстановительной среды). При взаимодействии оксида алюминия с оксидной составляющей недоокисленного расплава активной зоны образование газообразного оксида алюминия (Al_2O) наблюдается при более низких температурах ($2200^\circ C$), чем в случае взаимодействия расплава с жертвенным материалом на основе композиции $Fe_2O_3(Fe_3O_4)-Al_2O_3$.

Проведенный анализ еще раз подтверждает эффективность использования многокомпонентного оксидного жертвенного материала. Учитывая, что в жертвенную композицию входит также жертвенный материал на основе металла – сталь, уточнение химического состава жертвенных материалов и их количественное соотношение в композиции необходимо проводить, рассматривая процессы их взаимодействия с металлической и оксидной составляющими расплава активной зоны как по отдельности, так и в целом.

Результаты термодинамического анализа, отражающие влияние соотношения компонентов в выбранной композиции ($Fe-Fe_2O_3-Al_2O_3$) на количество выделяющихся газообразных продуктов и величину тепловых потерь в системе за счет нагрева жертвенной композиции до температуры начала взаимодействия, фазовых переходов и химических реакций, представлены на рис. 3. При расчетах предполагалось, что газы идеальны и образуются идеальные растворы. Термодинамические свойства смеси компонентов в конденсированной фазе определялись по закону аддитивности. Правомерность использования подобного приближения (особенно для расчета тепловых эффектов) доказывается тем фактом, что по многочисленным литературным данным в конденсированной фазе с хорошей точностью выполняется правило Неймана-Коппа [24], кроме того, в многочисленных работах указанное приближение было успешно использовано для прогнозирования состава конденсированных и газообразных фаз в широком диапазоне значений температуры и варьирования состава системы. Полученные результаты приведены на рис. 3.

Анализ полученных результатов показывает, что с точки зрения минимального газовойделения при взаимодействии с оксидной составляющей расплава активной зоны оптимальные составы оксидного жертвенного материала как на основе системы $Fe_2O_3-Al_2O_3$, так и на основе $Fe_3O_4-Al_2O_3$ колеблются в диапазоне 30-67 масс.% оксида железа, а с точки зрения минимального газовойделения при взаимодействии с металлической составляющей расплава активной зоны оптимальные составы оксидного жертвенного материала на основе систем $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и $Fe_3O_4-Al_2O_3$ – 30-85 масс.% оксида железа для первой композиции и 30-67 масс.% оксида железа – для второй. С точки зрения величины тепловых потерь неприемлемыми являются жертвенные композиции из области составов на основе оксида железа, ограниченной концентрационной областью: Al_2O_3 менее 10 масс.% и Fe – менее 45 масс.%. В этой области составов при взаимодействии с металлической частью расплава активной зоны общий тепловой эффект является экзотермическим. Увеличение доли жертвенного материала на основе стали или оксида алюминия как компонента оксидного жертвенного материала одинаковым образом сказывается на повышении величины эндотермического эффекта процесса.

Анализ влияния состава оксидного жертвенного материала на процесс инверсии металлического и оксидного расплавов проведен исходя из уточненных данных о зависимости плотности многокомпонентного расплава от состава.

Для проведения расчетов предварительно была построена модель плотности расплава. Результаты статистического анализа модели множественной параболической регрессии:

$$\rho = \sum_i \rho_i \cdot v_i + \sum_{i < j} \alpha_{ij} \cdot (\rho_i \cdot v_i) \cdot (\rho_j \cdot v_j), \quad (1)$$

где ρ и ρ_i – плотности расплава-раствора и его компонентов, соответственно; v_i – объемная доля i -того компонента; α_{ij} – коэффициенты регрессионной зависимости (приведены в таблице 2). Полученные данные показывают, что значения погрешности существенно превышают значения самих коэффициентов α_{ij} , что указывает на правомерность использования в данном случае аддитивного приближения:

$$\rho = \sum_i \rho_i \cdot v_i. \quad (2)$$

Таблица 2.

Значения коэффициентов уравнения множественной полиномиальной регрессии

Коэффициенты уравнения (1)	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{22}	α_{23}	α_{33}
Средние значения коэффициентов	0.13±0.74	1.13±2.42	1.07±2.80	0.31±1.86	0.72±4.30	0.96±2.57

Результаты расчета использованы для оценки влияния степени превращения (доли прореагировавших оксидов алюминия и железа, составляющих жертвенную композицию) на выполнение условия инверсии оксидной и металлической частей расплава активной зоны ядерного реактора – линии пересечения поверхностей на рис. 4. Расчеты проводили в аддитивном приближении, справедливость которого для системы $UO_2-ZrO_2-Fe_3O_4$, как было показано выше, подтверждается экспериментально, а для системы $UO_2-ZrO_2-Fe_3O_4-Al_2O_3$ вытекает из близости структуры расплава оксида алюминия со структурами расплавов шпинельных фаз, в частности, расплава магнетита и, таким образом, введение в структуру расплава оксида алюминия, так же, как и оксида железа, не приведет к большим отклонениям значений плотности от рассчитанных в аддитивном приближении.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что условие инверсии оксидного и металлического расплавов соблюдается для всего диапазона выбранных составов жертвенного материала с большим запасом. При этом надо иметь ввиду, что увеличение оксида алюминия в системе может привести к тому, что из-за большой разницы в плотностях расплавов, а, следовательно, и в скоростях инверсии (см. рис. 2) всплытие расплава произойдет быстрее, чем его химическое взаимодействие и растворение в расплаве активной зоны.

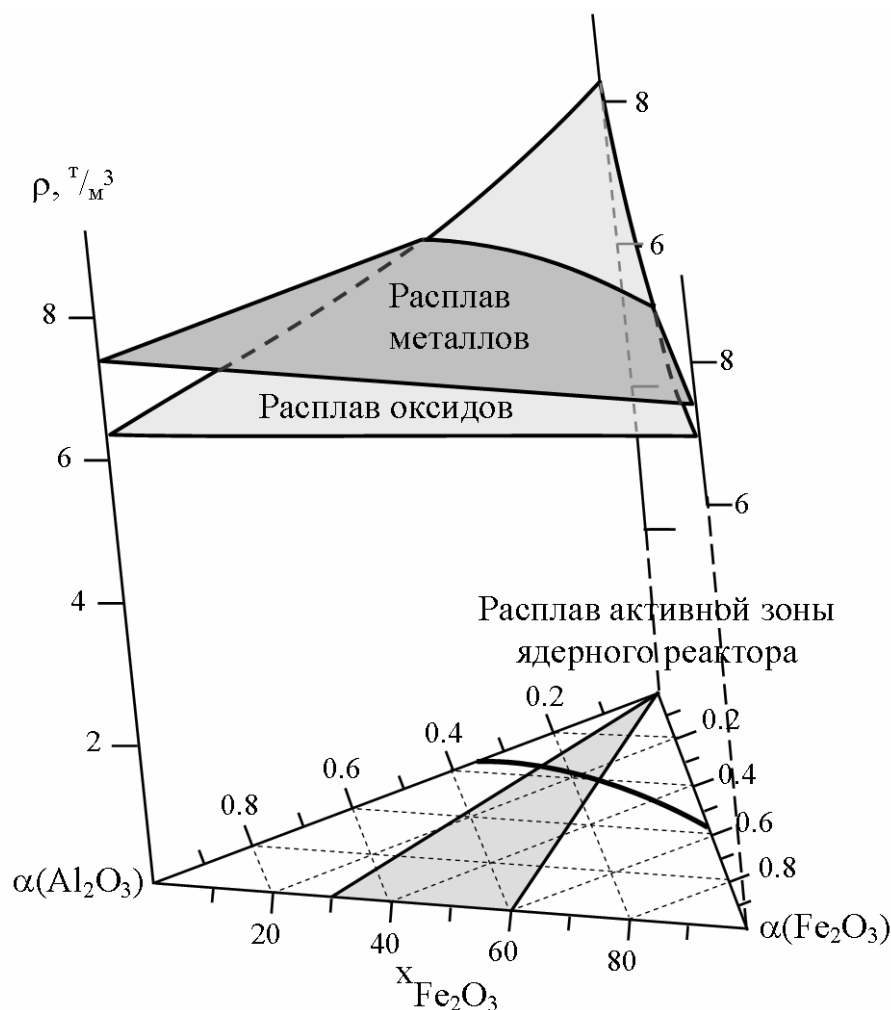


Рис. 4. Плотность (ρ) оксидного и металлического расплавов, образующихся при взаимодействии жертвенного материала с расплавом активной зоны в зависимости от доли (α) прореагировавшего жертвенного материала и от доли оксида железа в жертвенном материале ($x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$).

Линия на координатной плоскости отвечает условию инверсии металлической и оксидной составляющих расплава. Закрашенным треугольником отмечен диапазон рекомендуемых соотношений оксидов Fe_2O_3 и Al_2O_3 с точки зрения количества выделяющихся газов и величины тепловых потерь при взаимодействии расплава активной зоны с жертвенным материалом

При расчетах были выбраны следующие количества компонентов:

- состав расплава активной зоны ядерного реактора – UO_2 - 80 т, FeO - 2.5 т, ZrO_2 - 20 т, Zr - 12.5 т, Fe - 90.5 т, Cr - 18 т, Ni - 12 т;
- максимальное количество каждого из компонентов жертвенного материала – Fe_2O_3 - 85 т, Al_2O_3 - 64 т.

После определения диапазона возможных составов оксидного жертвенного материала для его уточнения необходимо учесть технологические и другие ограничения, накладываемые на соотношение оксидов в материале, химическое и фазовое состояние оксида железа, а также необходимость введения технологических и функциональных добавок в жертвенный материал.

4. Синтез и свойства. Следует обратить внимание на тот факт, что с изменением соотношения компонентов в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3$ должны

существенно изменяться свойства материалов и их технология. Это связано со спецификой свойств компонентов.

При получении керамических жертвенных материалов важным технологическим параметром является температура спекания. Оксид алюминия является тугоплавким соединением – основа большой группы огнеупоров (корундовые, высокоглиноземистые и др.) – с высокой температурой спекания (около 1750°C). Оксид железа (Fe_2O_3) при относительно низкой температуре (1380°C) теряет часть кислорода, переходя в Fe_3O_4 . Температура активации спекания оксида железа (Fe_2O_3) лежит в интервале 1200-1250°C. Материал из оксида железа со шпинельной структурой – магнетит (Fe_3O_4) – может быть синтезирован (спечен) только при температурах выше 1400°C, так как при более низких температурах при спекании на воздухе он переходит в Fe_2O_3 . Таким образом, основная технологическая проблема состоит в том, что с увеличением содержания оксида алюминия в композиции $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для получения достаточно плотного, прочного и термостойкого керамического материала необходимо значительно повышать температуру спекания, что не возможно сделать из-за ограничения, связанного с разложением Fe_2O_3 на воздухе при 1380°C с образованием Fe_3O_4 , т.е. с получением другого по составу жертвенного материала.

Повысить спекаемость материала можно либо введением активирующих добавок, число которых ограничено вследствие особенностей функциональных требований к жертвенному материалу, либо использованием достаточно дорогостоящих приемов, ориентированных на намного меньшие объемы производства. Вместе с тем по мере накопления знаний в области технологии жертвенных материалов могут быть разработаны методы, которые позволят решить данную проблему. Одним из таких подходов, в частности, может быть переход от спеченных керамических материалов к так называемой «низкотемпературной керамике» [25].

Проведенные в работе исследования показали, что на данном уровне разработанности технологии жертвенных материалов на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{-Al}_2\text{O}_3$ оптимальное содержание оксида алюминия в материале с точки зрения его свойств составляет 15 масс.%. Отметим, что данный состав, хотя и не попадает в область оптимальных соотношений компонентов с точки зрения функциональных свойств материала, но лежит в интервале вполне приемлемых составов. С использованием некоторых спекающих добавок в количестве, не превышающем 2 масс.%, и определенного режима синтеза, были получены материалы с достаточно высокими показателями по прочности и термостойкости, при этом указанные характеристики оставались на высоком уровне в достаточно широком диапазоне значений пористости материала. Последний факт крайне важен, так как значение пористости материала определяет величину его теплопроводности (см. рис. 5) и поверхности контакта с расплавом, а, следовательно, и скорости химического взаимодействия, расплавления и растворения в расплаве активной зоны. Полученные результаты позволяют заключить, что, по-видимому, оптимальными по всей совокупности критериев параметрами материала на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются: содержание оксида алюминия – 15-20 масс.%, пористость – 20-25% [5].

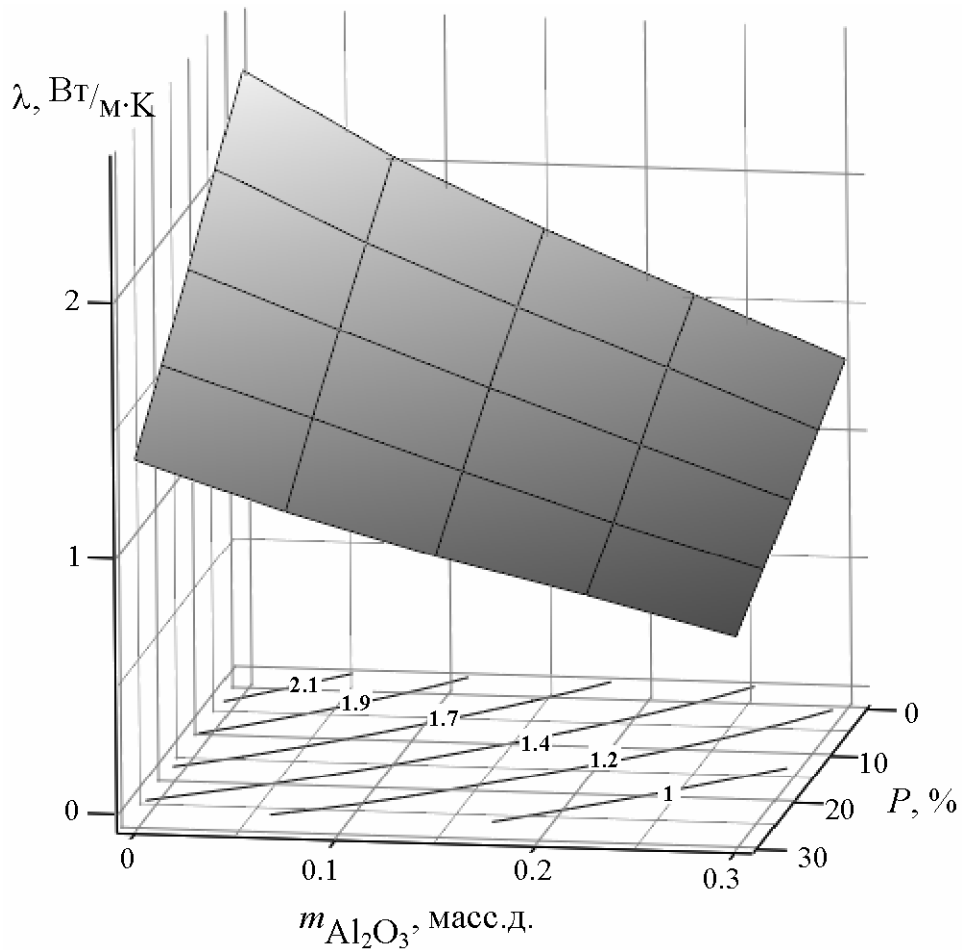


Рис. 5. Зависимость теплопроводности материала на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ от содержания оксида алюминия и пористости при температуре 1000°C .

Анализ полученных экспериментальных данных по синтезу жертвенного материала на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет с достаточной долей уверенности утверждать, что при использовании аналогичных технологических приемов жертвенный материал на основе системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть получен при температурах обжига не превышающих 1450°C , а оптимальные значения содержания оксида алюминия и пористости будут лежать в диапазонах 30-35 масс.% и 25-30%, соответственно.

Одним из существенных недостатков известных жертвенных материалов является то, что ни один из них не способен оказать определяющего влияния на ядерно-физические свойства расплава активной зоны, содержащего делящиеся изотопы, и поэтому при некоторых, хотя и маловероятных условиях и геометрии системы существует возможность достижения локальной критичности и надкритичности, т.е. повышение коэффициента размножения нейтронов, до значений равных или больших единицы, что недопустимо для работы системы локализации, так как может привести к развитию цепной реакции. Решить данную проблему можно дополнением к основному составу жертвенного материала функциональных добавок. Оксиды Gd, Eu и Sm имеют тенденцию локализовываться в оксидной части расплава активной зоны, содержащей основную массу делящихся изотопов, и кристаллизоваться вместе с ней при захлаживании расплава активной зоны ядерного реактора. С другой стороны, они способны эффективно поглощать нейтроны в широком спектре энергий. Данные

особенности оксидов Gd, Eu и Sm позволяют предложить их в качестве добавок, позволяющих существенно понизить подкритичность системы.

Также следует отметить, что общим недостатком известных жертвенных материалов является то, что ни один из них не способен существенно понизить выход низколетучих долгоживущих радионуклидов в газовую фазу из расплава активной зоны, локализованного в устройстве локализации, в течение ограниченного времени существования открытой поверхности перегретого расплава (до захлаживания расплава активной зоны или до подачи воды на поверхность ванны расплава), что, при определенных условиях, может привести к выходу радионуклидов в окружающую среду. Данную проблему можно решить введением функциональных добавок в основную композицию, могущих обеспечить эффективное уменьшение радиоактивных изотопов в газовой фазе. Такими добавками могут служить оксиды SrO, CeO₂, BaO, Y₂O₃, La₂O₃. Вследствие эффекта сильной нелинейной зависимости парциальных давлений паров оксидов Sr, Ce, Ba, La, Y от концентрации соответствующих оксидов в жидкой фазе (расплаве), происходит разбавление в жидкой фазе оксидов радиоактивных изотопов при введении жертвенный материал соответствующих оксидов стабильных (природных нерадиоактивных) изотопов в количестве от 3 до 15 масс.%. Данная мера способна привести к понижению содержания радиоактивных изотопов в газовой фазе над расплавом в 2-7 раз.

5. Экспериментальная проверка. Для подтверждения функциональной пригодности разработанного жертвенного материала была выполнена серия экспериментов по взаимодействию жертвенного материала с имитаторами металлической и оксидной составляющих расплава активной зоны ядерного реактора. В качестве имитатора металлической составляющей расплава активной зоны был выбран расплав стали, содержащей цирконий, а оксидной – расплав на основе системы UO₂-ZrO₂-Zr.

Эксперименты показали наличие четко выраженной границы на фронте взаимодействия как оксидного, так и металлического расплава активной зоны с жертвенным материалом (см. рис. 6, 7).

Структура зоны взаимодействия как оксидного, так и металлического расплавов с жертвенным материалом образована областью с микротрещиноватой структурой, наиболее отчетливо проявляющейся на рис. 7 (область I), образованной, по-видимому, термоударом на границе контакта жертвенный материал – высокотемпературный расплав, непрореагировавшим, но начавшим доспекаться жертвенным материалом, областью, содержащей небольшое количество компонентов расплава, по-видимому, продиффундировавших в жертвенный материал по границам зерен, слоем закristаллизованного расплава, состоящего из компонентов жертвенного материала и расплава активной зоны.

При взаимодействии жертвенного материала с расплавом, имитирующим оксидную составляющую расплава активной зоны, граница между слоем расплава, обогащенного компонентами жертвенного материала и расплавом, обогащенным оксидами урана и циркония, представляла собой до кристаллизации область растворяющихся друг в друге жидкостей. В одном из экспериментов на границе этих слоев наблюдается серия пор, образованных пузырями выделяющегося при разложении оксида железа кислорода (см. рис. 6, а). С удалением от границы контакта размер пор растет, что связано с наличием градиента температур и давлений по толщине расплава активной зоны. Отметим, что выделение кислорода наблюдалось только в эксперименте, в котором расплав активной зоны содержал полностью окисленные

компоненты, т.е. состоял из оксидов UO_2 и ZrO_2 . При взаимодействии жертвенного материала с расплавом, содержащим недоокисленные цирконий и уран, весь выделяющийся при разложении кислород шел на реакцию их окисления.

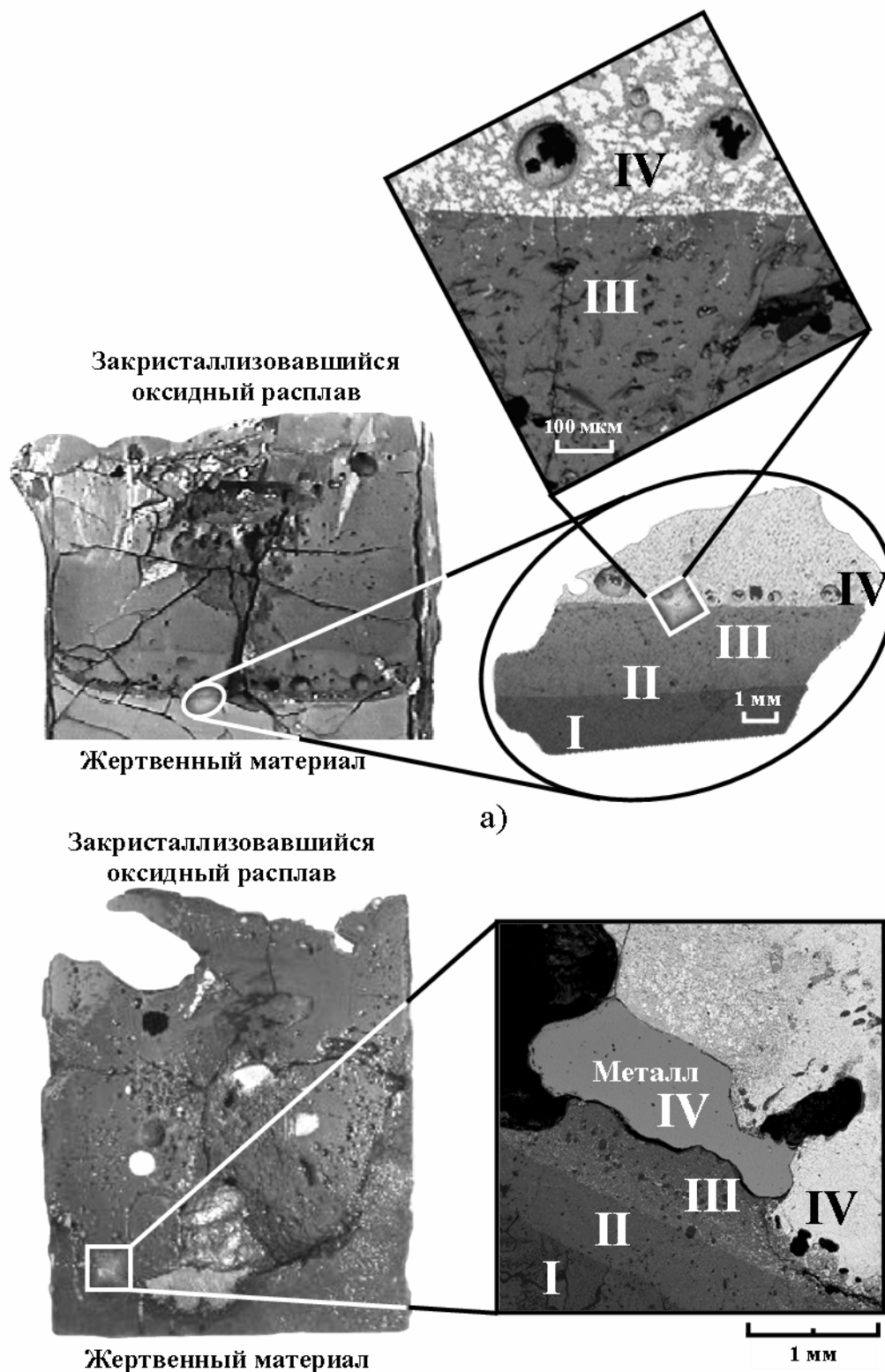


Рис. 6. Взаимодействие жертвенного материала с: а) полностью окисленной оксидной частью расплава активной зоны; б) недоокисленной оксидной частью расплава активной зоны

I – зона образования термических трещин в жертвенном материале;

II – зона спекания жертвенного материала;

III – зона диффузии компонентов расплава в жертвенный материал;

IV – зона взаимодействия расплавов, образованных компонентами жертвенного материала и имитаторов расплава активной зоны

Область взаимодействия жертвенного материала с расплавом, имитирующим металлическую составляющую расплава активной зоны, так же состояла из ряда слоев, аналогичных по структуре вышеописанным (сравни рис. 6 и 7). Следует отметить только одно существенное отличие – на границе контакта зоны взаимодействия с металлическим расплавом наблюдались две несмешивающиеся, но взаимопроникающие друг в друга жидкости (см. область IV на рис. 7).

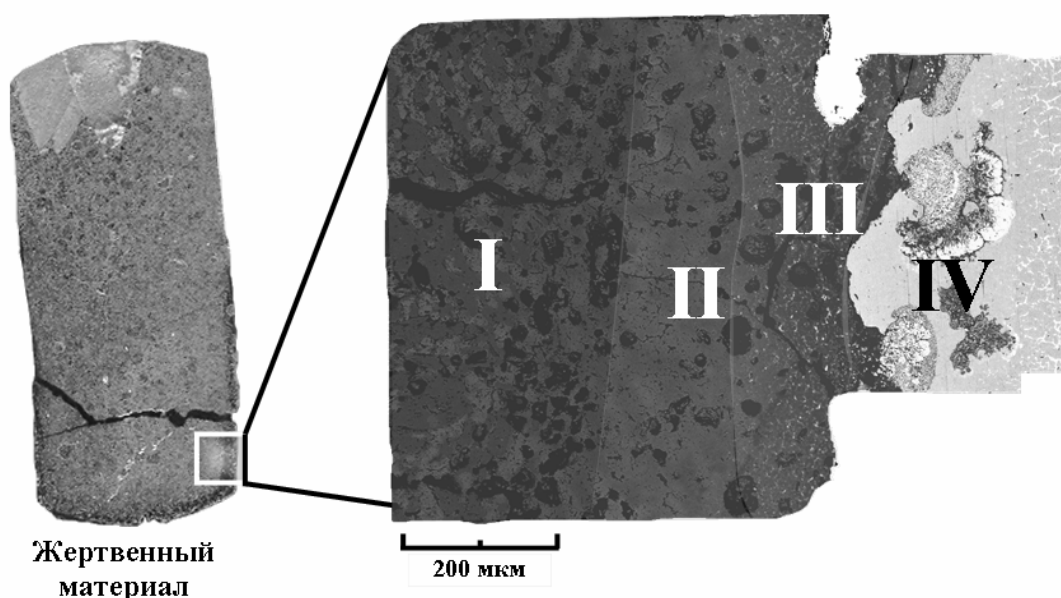


Рис. 7. Взаимодействие жертвенного материала с металлической частью расплава активной зоны ($T=1730^{\circ}\text{C}$)

I-IV – те же обозначения, что и на рис. 6

На основании полученных данных по скорости взаимодействия жертвенного материала с металлическим и оксидным расплавами и структуре границы взаимодействия, как было показано в работе [26], процесс взаимодействия материала с расплавами может быть описан в рамках теории горения [27]. Таким образом, обнаружен новый вид горения материалов – жидкофазное горение [26].

Горение жертвенного материала в расплавах, имитирующих оксидную и металлическую составляющие расплава активной зоны, осуществляется за счет экзотермической реакции:



где Me – восстановитель (в данном случае Me – Zr, U), а Q_0 – величина теплового эффекта реакции.

Как было показано в работе [26], в данном случае кинетические модели взаимодействия жертвенных материалов с восстановителем (Me) могут быть представлены:

для оксидного расплава –

$$\varphi_{\text{окс}} = \frac{\partial m_{\text{Fe}}}{\partial t} = K_{0 \text{ окс}} \cdot m_{(\text{Zr+U})} \cdot (1 - \alpha_{\text{окс}} \cdot m_{(\text{Zr+U})}) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{а окс}}}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

для металлического расплава –

$$\varphi_{\text{мет}} = \frac{\partial m_{\text{Fe}}}{\partial t} = K_{0 \text{ мет}} \cdot m_{(\text{Zr+U})} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{а мет}}}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

где m_{Fe} – количество образующихся при окислительно-восстановительной реакции в зоне реакции железа (масс.д.); $m_{(\text{Zr+U})}$ – количество неокисленных циркония и урана в зоне реакции (масс.д.); $\alpha_{\text{окс}}$ – параметр, характеризующий массообмен между зоной реакции и расплавом; K_0 – температурно-независимая часть константы скорости; $E_{\text{а}}$ – энергия активации.

В этом случае скорость движения стационарной волны горения (приближенное решение) будет иметь вид:

для горения жертвенного материала в оксидном расплаве –

$$v_{\text{окс}} \approx K_{\text{окс}} \cdot \sqrt{m_{(\text{Zr+U})} \cdot (1 - \alpha_{\text{окс}} \cdot m_{(\text{Zr+U})})} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot Q \cdot E_{\text{а окс}}}} \cdot \left(\frac{Q}{c} + T_0\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{а окс}}}{2R \cdot \left(\frac{Q}{c} + T_0\right)}\right), \quad (6)$$

для горения жертвенного материала в металлическом расплаве –

$$v_{\text{мет}} \approx K_{\text{мет}} \cdot \sqrt{m_{(\text{Zr+U})}} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot Q \cdot E_{\text{а мет}}}} \cdot \left(\frac{Q}{c} + T_0\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{а мет}}}{2R \cdot \left(\frac{Q}{c} + T_0\right)}\right), \quad (7)$$

где $Q = Q_0 \cdot m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$; $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – количество провзаимодействовавшего Fe_2O_3 (масс.д.);

$\rho \approx \left(\rho_0 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \rho_0 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1 - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3})\right) \left(1 - \frac{P}{100}\right)$ – плотность жертвенного материала, кг/м^3 ; P – пористость жертвенного материала, %;

$\lambda \approx \lambda_0 \left(m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}\right) \cdot \left(1 - \frac{P}{100}\right)^n$ – теплопроводность жертвенного материала, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$;

$c \approx \left(c_0 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + c_0 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1 - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3})\right)$ – теплоемкость жертвенного материала, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Анализ модельных уравнений процессов взаимодействия показывает, что на скорость взаимодействия (скорость движения волны горения) оказывает существенное влияние не только химический состав материала, но и его микроструктурные параметры, в частности, пористость, определяющая величину теплопроводности материала. Таким образом, варьирование скорости движения волны горения может быть осуществлено путем варьирования химического состава и пористости материала.

Следует отметить, что полученные экспериментальные данные показывают некоторое различие во влиянии на скорость движения фронта горения жертвенного материала, содержащегося в расплаве урана и циркония. В связи с этим в общем случае

в формулах (4)-(7) величину $m_{(Zr+U)}$ необходимо заменить на сумму $(\alpha_{Zr} \cdot m_{Zr} + \alpha_U \cdot m_U)$, где $m_{Zr(U)}$ – массовая доля циркония (урана), а $\alpha_{Zr(U)}$ – некоторые весовые множители.

Проведенное экспериментальное исследование процесса взаимодействия металлического и оксидного расплавов с разработанным жертвенным материалом показало, что по характеру и скорости взаимодействия с расплавами данный материал может быть использован для локализации расплава активной зоны в ловушке. При этом возможно определенное варьирование состава и микроструктуры жертвенного материала без перехода в область недопустимых режимов горения. В связи с этим предложенный материал является технологически реализуемым с точки зрения допусков на величину отклонения значений состава и пористости материала от оптимальных.

Заключение

Комплексное расчетное и экспериментальное физико-химическое исследование процессов, протекающих в устройстве локализации расплава активной зоны, позволило разработать подход к созданию нового класса материалов – жертвенных материалов системы безопасности АЭС.

Впервые предложена и обоснована композиция жертвенных материалов для устройства локализации расплава активной зоны тигельного типа.

Проведенные экспериментальные исследования взаимодействия жертвенного материала с металлической и оксидной компонентами расплава активной зоны показали работоспособность предложенной композиции.

Разработанный подход позволяет совершенствовать жертвенный материал по составу, микро- и макроструктуре по мере накопления информации об особенностях взаимодействия вещества с высокотемпературными расплавами, обладающими большой восстановительной способностью в условиях высокого градиента температуры.

Использованные источники

1. Proceedings of the First International Information Meeting on the TMI-2 Accident, Germatown, MD, October 1985. 287 p.
2. Абагян А.А., Аршавский И.М., Дмитриев В.М. Расчетный анализ начальной стадии аварии на Чернобыльской АЭС // Атомная энергия 1991. Т.71, вып.4.
3. Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Асмолов В.Г., Бешта С.В., Сидоров А.С., Беркович В.М., Стрижев В.Ф., Хуа Минь Чан, Рогов М.Ф., Новак В.П. Концепция локализации расплава кориума на внекорпусной стадии запроектной аварии АЭС с ВВЭР-1000 // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». СПб., 2000.
4. Сидоров А.С., Рогов М.Ф., Новак В.П., Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В., Асмолов В.Г. Устройство локализации расплава Тяньваньской АЭС. Конструкция и функционирование // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». СПб., 2000.
5. Гусаров В.В., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Удалов Ю.П., Грановский В.С., Альмяшев В.И. Жертвенный материал устройства локализации расплава активной зоны при запроектных авариях АЭС с ВВЭР-1000: концепция разработки, обоснование и реализация // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». Исследование процессов при запроектных авариях с разрушением активной зоны. Труды научно-практического семинара. СПб., 12-14 сентября 2000. Т. 1. С.105-140.

6. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Удалов Ю.П., Грановский В.С. Жертвенные материалы системы безопасности атомных электростанций – новый класс функциональных материалов // Теплоэнергетика. 2001. №9, сентябрь. С.22-24.
7. Almjashev V.I., Gusarov V.V., Bechta S.V., Khabensky V.B., Saenko I.V. Sacrificial Materials of the Core Catcher as a New Class of Functional Materials // Gdansk-Jelitkowo. 10-13 September 2001. Abstract Book, 2001, P1.
8. Gusarov V.V., Almjashev V.I., Bechta S.V., Khabensky V.B. Sacrificial materials in safety system of nuclear power-station – new class of functional materials // 6th International workshop High-temperature superconductors and novel inorganic materials engineering. Book of abstracts. Moscow, MSU, 2001. PII-32.
9. Hellmann S., Funke F., Lansmann V. and Friedrich B. Physico-Chemical and Material Aspects of the Core Melt Retention Concept of the EPR // OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability. Karlsruhe, Germany, 15-18 November 1999.
10. Nie M. Application of sacrificial concrete for the retention and conditioning of molten corium in the EPR core melt retention concept // OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability. Karlsruhe, Germany, 15-18 November 1999.
11. Акопов Ф.А., Боровкова Л.Б., Власов А.С., Воробьев А.Ю., Минеев В.Н., Петров В.А. Титанатные композиции для жертвенного материала ловушки атомного реактора // Стекло и керамика. №9. 2003. С.39-43.
12. Jansen G., Kennewick Jr., Wash. Nuclear reactor incorporating means for preventing molten fuel from breaching the containment vessel thereof in the event of a core melt-down // US Patent 3,702,802. Filed June 16, 1971. Patented Nov. 14, 1972.
13. Forsberg Ch. W., Beahm E. C., Parker G. W. Core-melt source reduction system // US Patent 5,410,577. Filed Nov. 4, 1993. Patented Apr. 25, 1995.
14. Fisher M., Bitterman D., Wistuba L., Weisshäupl H. Device for catching melt-down products from a reactor pressure vessel // PCT patent WO 96/31884. Priority Apr. 5, 1995. Patented Oct. 10, 1996.
15. Боровков А.И., Грановский В.С., Ковтунова С.В., Семенов А.С., Сидоров А.С. Температурное и напряженно-деформированное состояния водоохлаждаемых элементов устройства локализации расплава кориаума // Теплоэнергетика. 2001. №9, сентябрь. С.14-18.
16. Бешта С.В., Хабенский В.Б., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Лопух Д.Б., Грановский В.С., Печенков А.Ю., Кулагин И.В., Ковтунова С.В., Мартынов В.В., Гусаров В.В. Исследование взаимодействия расплава оксидного кориаума со сталью корпуса реактора // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС ВВЭР». СПб., 2000.
17. Beshta S.V., Khabensky V.B., Vitol S.A., Krushinov E.V., Lopukh D.B., Petrov Yu.B., Petchenkov A.Yu., Kulagin I.V., Granovsky V.S., Kovtunova S.V., Martinov V.V., Gusarov V.V. Experimental studies of oxidic molten corium – vessel steel interaction // Nuclear Engineering and Design. 2001.V.210. P.193-224.
18. Высокотемпературные технологические процессы и установки / Под ред. Ключникова Л.Д., М.: Энергоатомиздат, 1989, с. 228.
19. Ферми Э., Нейман фон Д., Тейлоровская неустойчивость на границе двух несжимаемых жидкостей // Э. Ферми. Научные труды. Т. 2. М.: Наука, 1972. С. 498-505.
20. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. М., Л.: Наука, 1965. 546 с.

21. Косулина Г.И. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Ч. 5. / Под ред. Р.Г. Гребенщикова. Л.: Наука, 1991.
22. Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т.67. №12. С.1959-1964.
23. Асмолов В.Г., Загрязкин В.Н., Вишневский В.Ю., Дьяков Е.К. Выбор жертвенного материала ловушки расплава для реактора ВВЭР –1000 // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». СПб., 2000.
24. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.:Химия. 1978. 360 с.
25. Ceramic Engineering in the 21st Century: The Age of Aquarius, by Newnham R.E. Papers presented at the 100th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio (1998). Ceramics as a Global Enterprise Ceramics and Civilization, Volume IX Margaret Rasmussen and W. David Kingery, Editors, W. David Kingery, Series Editor // The American Ceramic Society. January, 2000.
26. Гусаров В.В., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Альмяшев В.И., Витоль С.А., Крушинов Е.В. Кинетика и механизм химического взаимодействия жертвенного материала системы безопасности атомных электростанций с расплавом активной зоны ядерного реактора // Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Черноголовка, ИСМАН. 2002. С.99-103.
27. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С.6-45.