

3. Прибытков Г.А., Андреева И.А., Коржова В.В. Влияние состава на формирование структуры при твердофазном спекании порошковых смесей Ti-TiAl₃ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. – Т. 4. – № 2. – С. 128–133.
4. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. – Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1973. – 25 с. Препринт ИХФ АН СССР.
5. Боли Б., Уайнер Дж. Теория температурных напряжений. – М.: Мир, 1964. – 518 с.
6. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 479 с.
7. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Математическое моделирование объемных изменений в процессе спекания порошков системы Ti-Al // Физическая мезомеханика. – 2008. – Т. 11. – № 6. – С. 95–101.
8. Mishin Y., Herzig Chr. Diffusion in the Ti-Al system // Acta Mater. – 2000. – V. 48. – № 3. – P. 589–623.
9. Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204. – № 5. – С. 1139–1142.
10. Зарубин В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328 с.
11. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 583 с.
12. Верятин У.Д., Маширев В.П. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зейфрова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
13. Князева А.Г., Романова В.А., Поболь И.Л. Поле напряжений в диффузионной зоне соединения, получаемого электронно-лучевой пайкой // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 4. – № 5. – С. 41–53.
14. Князева А.Г. Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. – Томск: Изд-во ТГУ, 1996. – 146 с.
15. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

Поступила 15.01.2009 г.

УДК 661.847.2+669.57

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ ТАБЛЕТОК ИЗ ОКСИДА ЦИНКА, ОБЕДНЕННОГО ПО ИЗОТОПУ ⁶⁴Zn

Г.М. Скорынин, Д.Б. Кононов, О.А. Морозов, Д.А. Дикарев, Д.В. Тимофеев, Т.И. Гузеева*

ФГУП «Производственное объединение «Электрохимический завод», г. Зеленогорск

E-mail: taifun@ecp.kts.ru

*Томский политехнический университет

E-mail: guzeeva@phtd.tpu.ru

Исследовано влияние температуры прокаливания на плотность, прочность и влагопоглощение таблеток из диоксида цинка, обедненного по ⁶⁴Zn, используемых в системах охлаждения ядерных реакторов. Установлено, что плотность таблеток увеличивается в диапазоне 800...1300 °С в 1,2...1,45 раза и снижается при дальнейшем увеличении температуры. Прочность таблеток в указанном интервале практически постоянна. Определены оптимальные условия для термической обработки таблеток из оксида цинка.

Ключевые слова:

Цинк, оксид цинка, АЭС, водно-химический режим, таблетирование, плотность, прочность, влагопоглощение.

Введение

Цинк, обедненный по изотопу ⁶⁴Zn, применяется в качестве добавки в системах охлаждения ядерных реакторов для улучшения радиационной обстановки при их эксплуатации и ремонте [1]. Добавление цинка снижает количество радиоактивного ⁶⁰Co, образующегося в результате облучения потоком нейтронов природного кобальта, который содержится в конструкционных материалах оборудования. В работе [2] указывается, что оксидные пленки, образующиеся на поверхности трубопровода первого контура АЭС с ВВР (легководный «кипящий» ядерный реактор), являются смесью Fe₃O₄, Fe₂O₃ и шпинели типа MeO·Me₂O₃ (где Me=Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Cu и Zn). Экспериментально установлено, что цинк оказывает влияние на эти оксидные пленки и приводит к увеличению доли оксидов типа шпинели. На основе цинка образуются

шпинели с более высокими защитными свойствами, чем шпинели, образованные другими двухзарядными катионами. Цинк и кобальт конкурируют при заполнении катионных вакансий в решетке шпинели. Поэтому при концентрации цинка в теплоносителе 5...15 мкг/дм³ и концентрации кобальта менее 0,1 мкг/дм³ (обычная концентрация кобальта в охлаждающей воде) катионные вакансии преимущественно занимает цинк и препятствует проникновению кобальта в шпинель. Кроме этого, шпинель с заполненными цинком катионными вакансиями затрудняет диффузию других катионов к поверхности раздела: теплоноситель — оксидная пленка и, тем самым, замедляет коррозию стали.

Присутствие ⁶⁰Co в составе оксидной пленки и его накопление в системах охлаждения приводит к увеличению дозы облучения, получаемой персоналом. Введение природного цинка, в системы охлаж-

дения атомных реакторов не может дать положительного результата, поскольку в природной смеси изотопов содержится ^{64}Zn (48,6 %), который при облучении потоком нейтронов образует радиоактивный ^{65}Zn . Данный радиоактивный изотоп, также как и ^{60}Co , увеличивает мощность дозы облучения, поэтому из смеси изотопов природного цинка удаляют ^{64}Zn методом центрифугирования диэтилцинка. Содержание ^{64}Zn в смеси изотопов после разделения составляет не более 1 %. Цинк в системы охлаждения добавляют в виде оксида цинка, который получают гидролизом диэтилцинка. Использование оксида цинка, обедненного по ^{64}Zn , позволяет значительно сократить дозовую нагрузку ремонтного персонала, уменьшить количество радиоактивных отходов, увеличить срок службы реактора [1].

Основной товарной формой оксида цинка для дозированного введения в системы охлаждения ядерных реакторов, являются таблетки со строго определенными требованиями к ним. Эти требования предъявляются к чистоте продукта, количественному и качественному составу примесей, геометрическим размерам таблеток и их плотности. Количество нормируемых элементов составляет 70 и сумма примесей – не более 0,2 %. Геометрические параметры таблетки из оксида цинка: диаметр 10 ± 1 мм, высота 10 ± 1 мм, плотность ZnO в таблетке должна быть не менее $4,77 \text{ г/см}^3$.

Одной из технологических операций, которая оказывает большое влияние на физические и механические характеристики таблеток, является операция прокаливания.

Цель данной работы – исследование влияния температуры прокаливания на плотность, прочность и водопоглощение таблеток.

Методика эксперимента

Для работы использовали порошок оксида цинка, полученный путем гидролиза диэтилцинка до гидроксида цинка, с последующей сушкой при $110...125^\circ\text{C}$ разрежении $0,5 \cdot 10^5$ Па в течение 3...4 ч. Затем порошок прокаливали при $345...355^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. Для увеличения размера частиц оксида цинка проводили дополнительное прокаливание при $800...830^\circ\text{C}$ – 5 ч. Время сушки, основного и дополнительного прокаливания было выбрано на основании предварительных экспериментов. Полученный порошок оксида цинка анализировали на соответствие требованиям по физическим характеристикам и содержанию примесей.

Затем в порошок добавляли смесь пластификаторов, мас. %: поливиниловый спирт 0,63...0,71; полиэтиленгликоль 0,42...0,43; миристиновую кислоту 0,63...0,71; и дистиллированную воду 32,27...34,65; остальное – ZnO . После перемешивания шихта проходила стадию сушки и направлялась на таблетирование. Для формования таблеток была разработана пресс-форма (рис. 1), состоящая из матрицы – 2, двух пуансонов – 1, 3 (верхнего и нижнего) и подставки – 4, выполняющей роль нижнего

плунжера при заполнении матрицы шихтой. Прессование порошка проводили на полуавтоматическом лабораторном прессе «Carver», при постоянном давлении ($3,5 \text{ т/см}^2$) динамической паузой 5 с. После прессования таблетки подвергали твердофазному спеканию в камерной печи «К.К. – 80.16». Исследование влияния температуры спекания на характеристики таблеток проводили в диапазоне температур от 200 до 1500°C с шагом в 100°C . Время спекания 1 ч.

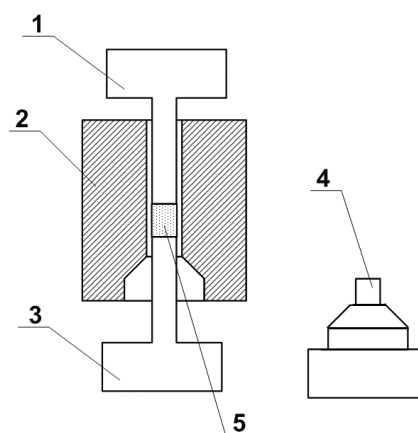


Рис. 1. Эскиз пресс-формы для изготовления таблеток из порошкового оксида цинка: 1) верхний пуансон; 2) матрица; 3) нижний пуансон; 4) подставка; 5) образец (оксид цинка)

Полученные таблетки взвешивали, измеряли габаритные размеры, рассчитывали объем и плотность по известным формулам.

Исследование таблеток на прочность осуществляли следующим образом: таблетку оксида цинка устанавливали в вертикальном положении между двумя молибденовыми брусками и при помощи ручного лабораторного пресса «Carver» создавали давление на таблетку. Значением прочности считали величину приложенного давления в момент полного разрушения таблетки.

Водопоглощение таблеток определяли по следующей методике: таблетки взвешивали с точностью до 1 мг, помещали в полипропиленовые стаканчики, заливали дистиллированной водой и выдерживали в воде при 25°C в течение суток. Затем таблетки извлекали из воды, протирали салфеткой, просушивали на воздухе в течение 15 мин. и взвешивали. По результатам взвешивания определяли количество поглощенной воды. Затем повторно таблетки помещали в воду на 3 сут., после чего вновь просушивали и взвешивали. По результатам взвешивания делался окончательный вывод о степени поглощения воды таблетками.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для каждого из режимов прокаливания изготавливали по 200 таблеток. Сырые таблетки имели следующие параметры: диаметр – 11,10 мм; высота – 11,50 мм; масса – 4,07 г; объем – $1,11 \text{ см}^3$; плотность – $3,66 \text{ г/см}^3$. (Здесь и далее величины геоме-

трических размеров и физических характеристик приведены как среднее арифметическое от общего количества таблеток).

В таблице приведены данные геометрических размеров и физических характеристик (масса, объем, плотность) таблеток после заданного режима прокаливания.

Таблица. Геометрические размеры и физические характеристики таблеток оксида цинка в зависимости от температуры прокаливания

Температура прокаливания, °С	Параметры таблетки				Объемная усадка, %
	Диаметр, мм	Высота, мм	Масса, г	Объем, см ³	
200	11,09	11,53	4,03	1,11	0,00
300	11,06	11,58	4,00	1,11	0,00
400	11,13	11,60	3,98	1,13	-1,80
500	11,03	11,43	3,98	1,09	1,80
600	11,04	11,54	3,98	1,10	0,90
700	11,08	11,65	3,98	1,12	-0,91
800	11,04	11,50	3,99	1,10	0,91
900	10,70	11,11	3,97	1,00	9,91
1000	10,30	10,60	3,99	0,88	20,72
1100	10,20	9,80	3,98	0,80	27,92
1200	9,90	10,00	4,01	0,77	30,63
1300	9,80	10,20	4,01	0,77	30,63
1400	11,00	11,11	3,97	1,06	4,50
1500	11,20	11,65	3,98	1,15	-3,60

Изменение плотности таблеток оксида цинка в зависимости от температуры прокаливания показано на рис. 2.

Установлено, что в диапазоне температур 200...800 °С плотность таблеток изменяется незначительно. Вероятно, это связано с релаксацией внутренних напряжений и диффузией газов, образующихся в процессе спекания, через объем таблетки. Причинами газообразования в объеме таблетки являются: сорбция газов исходным порошком оксида цинка и разложение органических веществ, входящих в состав шихты в качестве смазывающих и связывающих добавок [3]. Выделяющиеся через поры газы ослабляют связи между частицами порошка.

В диапазоне температур 800...1100 °С происходит значительная объемная усадка, и, следовательно, увеличивается плотность таблеток. Это объясняется тем, что под воздействием поверхностного натяжения путем объемной диффузии атомов, происходит заполнение последними пустот, образованных при выделении газов. При 1100...1200 °С таблетки содержат отдельные изолированные поры, которые заполняются в результате объемной диффузии атомов. Мелкие поры поглощаются более крупными, их число приближается к равновесному, и плотность ZnO в этом диапазоне температур постоянна. При температуре свыше 1200 °С происходит резкое снижение плотности и увеличение объема таблетки. Это связано с частичной термической диссоциацией ZnO, нарушением стехиометрии, испарением цинка и оксида цинка [4, 5].

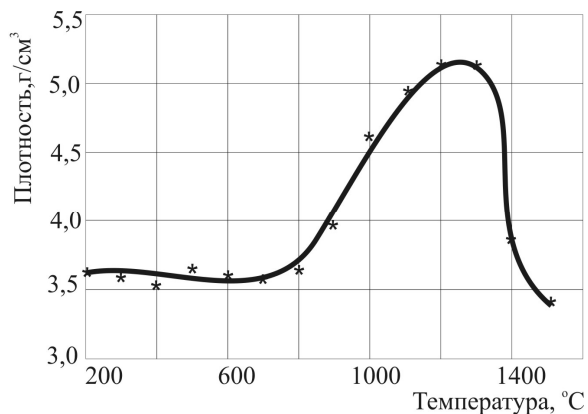


Рис. 2. Изменение плотности таблеток оксида цинка в зависимости от температуры прокаливания

Влияние температуры прокаливания на прочность и водопоглощение таблеток ZnO приведено на рис. 3.

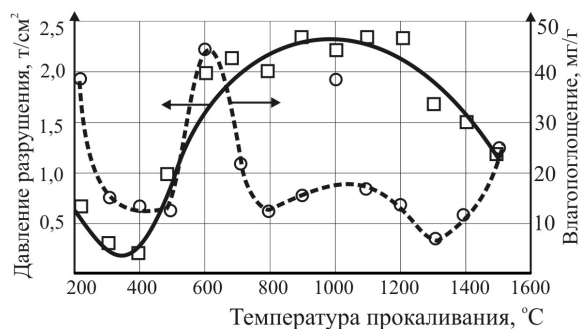


Рис. 3. Влияние температуры спекания на прочность и водопоглощение таблеток оксида цинка

Из полученных экспериментальных данных видно, что температура спекания оказывает значительное влияние на прочность таблеток. В диапазоне температур от 200 до 400 °С происходит незначительное снижение прочности. При этих температурах из объема таблетки испаряются легколетучие компоненты связки, в результате чего происходит частичное охрупчивание и понижается прочность. На участке температур от 400 до 900 °С происходит увеличение прочности, из-за спекания и значительного увеличения плотности (рис. 2). При 900...1200 °С наблюдается динамическая пауза в росте/убыли прочности. При температуре выше 1200 °С происходит снижение прочности, наблюдается широко распространенный в практике спекания эффект «перекалывания».

Установлено, что температура спекания не оказывает заметного влияния на водопоглощение таблеток.

Заключение

Исследовано влияние температуры прокаливания на плотность, прочность и водопоглощение используемых в системах охлаждения ядерных реакторов таблеток из диоксида цинка, полученного гидролизом диэтилцинка, обедненного по ⁶⁴Zn. Установлено, что плотность таблеток после предва-

рительной двухэтапной термической обработки порошков при 345...355 °С в течение 16 ч, а затем при 800...830 °С — 5 ч. заметно повышается. При

термообработке таблеток в диапазоне 800...1300 °С плотность возрастает в 1,2...1,45 раза, а при дальнейшем увеличении температуры — снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоус В.Н., Носков А.А., Степанов И.А. Водно-химический режим на АЭС с реакторами ВВР при дозировании цинка // Атомная техника за рубежом. — 1990. — № 4. — С. 6–9.
2. Pat. № 3022133 US. Methods of Inhibiting the Pitting of Iron and Steel / G. Hatch. 1962.
3. Уманский А.М. Прессование порошковых материалов. — М.: Металлургия, 1981. — 296 с.
4. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. — М.: Наука, 1997 — 543 с.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. — М.: ЛКИ, 2008 — 480 с.

Поступила 05.02.2009 г.

УДК 621.039.586:536.42

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ И ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С КОРИУМОМ

Ю.С. Васильев*, В.И. Супрунов*, Р.А. Иркимбеков*, И.В. Шаманин, В.А. Лызко

Томский политехнический университет

*Институт атомной энергии Национального ядерного центра, г. Курчатов, Республика Казахстан

E-mail: shaman@phtd.tpu.ru

Приведено описание результатов, полученных в приборных и численных экспериментах по определению динамики теплового состояния и образования карбидов при использовании физической модели процесса плавления тепловыделяющего элемента в условиях тяжелой запроектной аварии ядерного реактора. Определены константы уравнений кинетики взаимодействия графита с цирконием и диоксидом урана при температурах до 3200 К. Разработанная методика позволяет моделировать динамику температурных полей, плавления материалов и образования карбидов при индукционном нагреве композиции материалов активной зоны.

Ключевые слова:

Ядерный реактор, активная зона, тяжелая авария, кориум, физическое моделирование, индукционный нагрев, уран, цирконий, карбиды.

Состояние исследований

При проведении исследований в обоснование безопасности перспективных ядерных реакторов, в частности, при исследовании последствий тяжелых аварий используют модели расплава материалов активной зоны реактора (кориума). В Институте атомной энергии Национального ядерного центра Республики Казахстан (ИАЭ НЯЦ РК) [1] изучаются свойства моделей кориума, механизмы его взаимодействия с теплоносителем, реакторной сталью и бетоном. Проводятся эксперименты в обоснование работоспособности выбранных режимов охлаждения конструкций защитных барьеров при плавлении активной зоны. При подготовке экспериментов и анализе экспериментальных результатов выполняется расчетная поддержка экспериментов [2].

Описание экспериментов

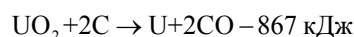
Для получения кориума на экспериментальных установках ИАЭ НЯЦ РК используют электроплавильные печи, в которых компоненты шихты, образующей модель кориума, помещают в графито-

вый тигель, затем плавят посредством индукционного нагрева.

При температуре 1850 °С происходит плавление циркония [3], который в жидком состоянии образует эвтектику с диоксидом урана [4].

Реакция образования карбида урана проходит в два этапа. На первом этапе происходит восстановление урана и образование моноокси углерода, а на втором — происходит образование карбида урана.

Если перегреть тигель, то при температуре выше 2400...2450 °С протекают химические реакции взаимодействия циркония и диоксида урана с графитом:



С учетом того, что продукт первого этапа является реагентом для второй реакции, принято, что данную цепочку реакций между диоксидом урана и графитом можно представить единой реакцией, в которой диоксид урана преобразуется в карбид урана: