

Предсказываемое поведение материалов ядерных реакторов

П. Булл, Дж.Д. Неврейтил, Ф.Л. Оуэттинг и П.А.Г. О'Харе *

Основные задачи, возникающие при создании любой новой технологии, можно сформулировать следующим образом: сделать ее работоспособной, надежной и обеспечить безопасность при ее эксплуатации. В разработку ядерной технологии вовлечен очень большой круг различных материалов, которые приходится использовать в широком диапазоне условий работы. Ниже перечислены материалы, которые в настоящее время уже широко используются или же изучается возможность их применения в ядерных реакторах различных типов. Кроме этого, решено включить в рассмотрение материалы, являющиеся производными ядерных процессов: продукты деления, продукты активации и актиниды.

Многие из этих материалов стали доступны для использования в достаточных количествах лишь в 50-х годах, поэтому их физические и химические свойства еще недостаточно исследованы, и еще меньше информации об их возможном поведении и взаимодействиях при температурах, характерных для ядерных реакторов. Тем не менее, можно представить себе значительное количество физических и химических взаимодействий, возможных между этими материалами, причем многие из этих реакций оказывают отрицательное влияние на работоспособность, надежность и др. Например, можно рассмотреть топливную оболочку, которая образует первый барьер, удерживающий ядерное топливо и продукты деления. Весьма важное значение имеют ответы на следующие вопросы: будет ли материал оболочки взаимодействовать с топливом, продуктами деления или теплоносителем? Если будет, то вызовет ли это фазовые превращения? Как это повлияет на такие свойства материала оболочки, как прочность, сопротивление ползучести, коррозионная стойкость и т. д.? Разрушится ли оболочка в случае экстремальных условий (при возникновении аварии или какого-либо отклонения от нормального режима работы) и как поведут себя после этого радиоактивные продукты деления? Знание точных ответов на поставленные вопросы дает возможность лучше подобрать комбинации материалов для данных условий работы с тем, чтобы

либо совсем избежать нежелательных взаимодействий, либо контролировать их в приемлемых пределах.

Материалы, применяемые или изучаемые для применения в реакторах

Твердое топливо	Металлический уран и его сплавы. Тугоплавкие соединения: UO_2 , UC , UN , US , UP Обогащенный Pu ~ 2 %-ного обогащения для тепловых реакторов ~ 20 %-ного обогащения для быстрых реакторов
Оболочки тепловыделяющих элементов	Mg , Al , Be , сплавы циркония, нержавеющие стали
Топливное покрытие	C , SiC , Al_2O_3
Диспергированное топливо	Керметы UO_2 в сталях, UO_2 в W и т. д. UC_2 в C , UO_2 в BeO , UC в SiC
Охладители	H_2O , D_2O , CO_2 , He , Na , $Na-K$, Pb
Воспроизводящие материалы	ThO_2 , ThC_2 — часто в виде твердых растворов
Жидкое топливо	Уран в висмуте UF_4 в $LiF-BeF_2$ (ThF_4 в $LiF-BeF_2$ как воспроизводящий материал) $PuCl_3$ в $NaCl-KCl$
Материалы для органов регулирования	Сплавы B и B_4C , сплавы кадмия, сплавы и окислы редкоземельных элементов
Структурные материалы	Аустенитные и ферритные стали, графит, специальные сплавы
Замедлители	Графит, BeO , H_2O , D_2O

Для выполнения сформулированных в начале этой статьи задач необходимо располагать неким механизмом, с помощью которого можно было бы из всего многообразия процессов взаимодействия выбрать осуществимые процессы и определить степень взаимодействия при данных условиях, т. е. дать количественную оценку процесса. Наука, которая может ответить на эти вопросы, называется термодинамикой. Термодинамика требует знания таких свойств материала, как теплота образования и стан-

* Г-н П. Булл — сотрудник Секции Химии и промышленного применения Отдела исследований и лабораторий МАГАТЭ; г-н Дж. Д. Неврейтил и г-н Ф.Л. Оуэттинг — бывшие сотрудники МАГАТЭ, в настоящее время работают в Rockwell International, Rocky Flats Plant, Golden Colorado, США; г-н О'Харе — также бывший сотрудник МАГАТЭ, в настоящее время работает в Аргонской Национальной лаборатории, Иллинойс, США.

дартная энтропия при 25 °С, как температура и теплота высокотемпературных фазовых переходов, а также изменения теплоемкости во всем интересующем нас диапазоне температур. В течение 20 лет МАГАТЭ принадлежит ведущая роль в получении и сборе воедино этих данных, посредством организации обмена информацией по термодинамическим свойствам ядерных материалов между учеными всего мира. Основные этапы деятельности МАГАТЭ в этом направлении показаны в табл. 1.

Объединение усилий ученых и инженеров

В последние годы возросло сотрудничество между работающими в области ядерных разработок инженерами, которым непосредственно требуются данные о термодинамических свойствах материалов, и учеными, получающими эти данные. Почти полное отсутствие практического опыта, связанного с аварийными ситуациями на реакторных установках, вынуждает работающих над ядерной техникой инженеров в значительной мере полагаться на точность и надежность термодинамической информации. Работающие в области термодинамики исследователи реакторных материалов должны знать те разделы ядерной науки и техники, где особенно используются результаты их исследований. Стоимость термодинамических исследований, включающая затраты на материалы, оборудование, рабочее время и содержание персонала, настолько велика, что первостепенное значение приобретает оптимальный выбор данных, требующих осуществления экспериментальных исследований. На международных встречах, участие в которых принимают как ученые, занимающиеся изучением термодинамических свойств материалов, так и инженеры, обсуждаются полученные результаты и намечаются пути получения необходимой информации, что исключает вероятность нежелательного дублирования экспериментальных работ.

МАГАТЭ является инициатором 5 международных симпозиумов по термодинамике ядерных материалов. Темы этих симпозиумов отражают уровень знаний по термодинамике ядерных материалов и основные направления исследований, вызывающие наибольший интерес с точки зрения развития технологии. Состоявшаяся в 1962 г. первая встреча дала возможность экспертам выполнить обзор весьма ограниченного объема информации по термодинамическим свойствам имевшихся в то время ядерных материалов. С тех пор была проведена серия экспериментальных исследований и большое внимание было уделено попыткам установить взаимосвязь между свойствами материалов различных классов и между различными физическими свойствами отдельных материалов с тем, чтобы в дальнейшем эти оценки можно было бы использовать для предсказания неизвестных термодинамических свойств материалов. В то время начала развиваться ядерная технология гомогенных и высокотемпературных реакторов, поэтому именно это обстоятельство определяло интерес к материалам для указанной области реакторостроения. Большое внимание привлекла возмож-

Таблица 1. Деятельность МАГАТЭ по термодинамике

Международные симпозиумы по термодинамике ядерных материалов	МАГАТЭ руководило симпозиумами, проводившимися в 1962, 1965, 1967, 1974 и в 1979 гг.
Сборники термодинамических данных	МАГАТЭ опубликовало монографии под редакцией О. Кабешевского № 1 Pu (1966), № 2 Nb (1968), № 3 Ta, (1972), № 4 Be (1973), № 5 Th (1975), № 6 Zr (1976), № 7 Mo (1980), Hf и Ti — сборники готовятся к выпуску Химическая термодинамика актинидов: под эгидой МАГАТЭ консультанты собрали имеющиеся данные и выполнили их критическую оценку 14 томов начатого в 1976 г. издания (см. табл. 2)
Координационная исследовательская программа	Координирует исследования термодинамических свойств и свойств переноса материалов ядерных реакторов, осуществляемые 7 странами — членами МАГАТЭ

ность использования растворов или суспензий урановых соединений в жидком висмуте одновременно в качестве топлива и теплоносителя, а также возможность применения карбидного топлива и графитового замедлителя. Симпозиум помог ответить на такие вопросы, как: будет ли уран в растворе висмута взаимодействовать с графитом замедлителя? Пригодна ли сталь для использования в реакторных контурах с жидким висмутом? Будет ли дисперсионный карбид тория в висмуте реагировать с образованием соединений тория и висмута? Будут ли некоторые предполагаемые продукты деления устранять процессы, возможные в жидком висмуте?

На состоявшемся в 1965 г. втором симпозиуме было отмечено, что существует необходимость в большом количестве прямых измерений термодинамических параметров с тем, чтобы оценить точность и надежность опубликованных данных. В связи с этим, на симпозиуме основное внимание было уделено последним достижениям в развитии экспериментальных методов, причем особый акцент делался на диффузионные методы и методы электродных потенциалов. Проходивший в 1967 г. третий симпозиум продемонстрировал благотворное влияние первых встреч — на нем было представлено большое количество новых экспериментальных результатов, многие ранее имевшие место несоответствия были объяснены или уменьшены, была дана новая трактовка определенных теоретических аспектов. В числе рассматриваемых материалов были, в основном, сплавы, полуметаллические соединения, металлы переходной группы и кар-

биды актинидов, твердые растворы и расплавы солей, что обусловлено неослабевающим интересом к реакторным системам.

На следующем этапе развития ядерной индустрии появилась необходимость обеспечения гарантированной безопасности при работе с ядерными энергетическими установками. Возникшая проблема и связанные с ней научные интересы отразились в выборе тем для состоявшегося в 1974 г. четвертого симпозиума, который был посвящен проблемам применения термодинамики для понимания химии облученного ядерного топлива и для оценки безопасности при гипотетической аварии на реакторе. На проходивших заседаниях значительное внимание было уделено фундаментальным вопросам термодинамики, фазовым диаграммам и термодинамическим свойствам широкого круга ядерных материалов. Эта встреча явилась продолжением работы, проводившейся на предыдущих симпозиумах, и свидетельствовала о возрастающей связи между термодинамикой и инженерными проблемами. Было представлено описание большого количества работ по получению данных, отсутствие которых ощущалось в инженерной практике.

Симпозиум 1979 г. был посвящен применению термодинамики для непосредственного решения задач проектирования ядерных энергетических установок. На симпозиуме обсуждались системы и материалы для быстрых реакторов-размножителей, вопросы, связанные с охраной окружающей среды, и проблемы термоядерного синтеза. Весьма позитивный отклик у мировой научной общественности вызвало сообщение о положительном эффекте сотрудничества между учеными и технологами. Значительное место в программе симпозиума отводилось применению окисного топлива и отдельное сообщение было сделано в связи с использованием его в быстрых реакторах-размножителях. В ходе обсуждения были затронуты проблемы диффузии кислорода и его влияние на взаимодействие топлива и покрытия, а также проводилось детальное обсуждение поведения продуктов деления и особенно цезия. Для систем топливо/продукты деления были представлены двух-, трех- и даже четырехфазные диаграммы состояний, которые явились результатом как теоретических, так и экспериментальных исследований. Также были представлены работы по диффузии элементов в стеклянные матрицы, предназначенные для высокоактивных отходов. Стабильность и сопротивление выщелачиванию таких стеклообразных хранилищ могут быть улучшены за счет термодинамических свойств основных компонентов. Важным шагом на пути создания первого международного термоядерного реактора (Интор) явилась представленная на симпозиуме работа по термодинамике материалов для термоядерного реактора — жидкого и твердосплавного лития и керамики, содержащей литий.

Сборники термодинамических данных

Недостаточно стимулировать просто определение и публикацию массива термодинамических данных.

Если их оставить в первоначальном виде, то проектировщики, инженеры и ученые-экспериментаторы, которым необходимо использовать эти данные в своей работе, будут вынуждены затрачивать значительное время на тщательный просмотр большого количества научной литературы для отыскания в ней нужной информации. В таком случае они могут столкнуться с рядом данных, отличающихся по точности и надежности, а в худшем случае с некачественными данными. Поэтому возникает необходимость критически оценить все публикуемые данные и провести авторитетный подбор таких данных, которые соответствуют определенным стандартам по надежности, а при отсутствии данных, отвечающих этим стандартам, включить данные более низкого качества, но при этом эксперты должны указать ограничения на область применения этих данных. В конце 40-х годов Л. Бревэр с сотрудниками выпустил первую серию подобных сборников с термодинамическими свойствами ядерных материалов. Вслед за этим в 1963 г. был издан сборник М.Х. Рэнда и О. Кабашевского „Термодинамические свойства урановых соединений”. МАГАТЭ приняло решение о публикации серии монографий О. Кабашевского, содержащих описание физико-химических свойств материалов, используемых в реакторной технологии. Эти монографии появились в виде специальных выпусков Atomic Energy Review. Пока были опубликованы следующие сборники: специальный сборник № 1 (плутоний) 1966, № 2 (ниобий) 1968, № 3 (тантал) 1972, № 4 (бериллий) 1973, № 5 (торий) 1975,

Таблица 2. Химическая термодинамика актинидов и их соединений

Часть	Название	Год издания
1	Актиниды	1976
2	Гидратированные ионы актинидов	1976
3	Смешанные соединения актинидов	1978
4	Халкогениды актинидов	1981
5	Сплавы актинидов	1981
6	Карбиды актинидов	1982
7	Пниктиды актинидов	1982
8	Галлоидные соединения актинидов	1982
9	Гидриды актинидов	1982
10	Окислы актинидов	1983
11	Избранные трехкомпонентные системы	1983
12	Комплексные гидратированные ионы актинидов	1983
13	Газовые ионы актинидов	1983
14	Водные органические комплексы актинидов	1983

№ 6 (цирконий) 1976 и № 7 (молибден) 1980. Еще две монографии из этой серии, посвященные гафнию и титану, готовятся к выпуску.

После 1967 г. выходили и другие сборники термодинамических свойств некоторых материалов из группы актинидов, но они либо охватывали ограниченный объем данных, либо не имели критической оценки, и в целом были непригодны для использования технологами или научными работниками. Кроме того, за последнее десятилетие было опубликовано значительное количество экспериментальных данных по термодинамическим свойствам актинидов и их соединений. Поэтому несколько лет назад стало очевидным, что существует насущная необходимость создания современного сборника надежных, последовательных, прошедших критическую оценку термодинамических данных для актинидов и их соединений.

В связи с этим МАГАТЭ утвердило программу сбора данных на международном уровне. Для координации этих усилий МАГАТЭ учредило Совет управляющих, в состав которого входят Ф.Л. Оуэтинг (Rockwell International, Колорадо, США), В. Медведев (Институт высоких температур, Москва, СССР), М.Х. Рэнд (Atomic Energy Research Establishment, Харуэл, Великобритания) и Е.Ф. Веструм (Мичиганский университет, Анн Арбор, Мичиган, США). В задачи Совета входят выполнение обзора и редактирование поступающей информации с точки зрения основных термодинамических сборников, стандартов и т. д.

Четырнадцать групп авторов из многих институтов и лабораторий, объединенных общими целями, проводят критический анализ имеющихся экспериментальных результатов по термодинамическим свойствам материалов и экстраполируют термодинамические свойства материалов на область, не охваченную экспериментом. Сборник состоит из 14 частей, и каждая часть по возможности включает таблицы термодинамических функций, относящихся к кристаллическому, жидкому и газообразному состояниям каждого соединения или элемента. Температурный интервал, в котором получаются экспериментальные данные, должен максимально удовлетворять требованиям ядерной науки и техники. Наименования различных частей представлены в табл. 2.

Исследование термодинамических процессов и процессов переноса

Еще одно направление деятельности, используемое МАГАТЭ для стимулирования и поддержки международного сотрудничества и обмена информацией по вопросам, связанным с осуществлением специальных проектов, известно под названием программы координирования исследований. Три года назад МАГАТЭ начало координационную исследовательскую программу по термодинамике и свойствам переноса ядерных материалов. В настоящее время в этой работе принимают участие следующие страны — члены МАГАТЭ: Болгария, ФРГ, Япония, Индия, Нидерланды, Польша и Югославия. Программа включает исследование свойств переноса и термодинамического равновесия при реакциях между продуктом деления цезия и топливом из оксида урана, исследование механизма переноса кислорода из топлива в материалы покрытия, исследование высокотемпературной стабильности циркония, исследование реакции окисления-восстановления поливалентных ионов в расплавах стекла. Результаты исследований будут особенно тщательно анализироваться с точки зрения вопросов безопасности ядерных реакторов.

Планы на будущее

Порядок срочности работ неизбежно меняется и вполне вероятно, что работа по химической термодинамике в будущем будет непрерывной в программе МАГАТЭ. Это, однако, не означает, что работа закончена. История развития исследований термодинамических свойств свидетельствует о том, что с развитием ядерной промышленности потребность в качественных данных по термодинамическим свойствам материалов возрастает. Это говорит о том, что работа будет продолжаться. Есть надежда, что возникшее в этой области благодаря усилиям МАГАТЭ международное сотрудничество не будет ослабевать и таким образом внесет значительный вклад в решение проблемы использования ядерной энергии во всем мире.