

УДК 621.039.536

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ПОРОШКІВ І ТАБЛЕТОК ТИТАНАТУ ДИСПРОЗІУ В МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТЕПЛОНОСІЯ РЕАКТОРА ВВЕР-1000

І. О. ЧЕРНОВ¹, В. А. ЗУЙОК¹, В. М. ГРИЦИНА¹,
М. М. БСЛАШ¹, І. В. КОЛОДІЙ²

¹ Науково-технічний комплекс “Ядерний паливний цикл” Національного наукового центру
“Харківський фізико-технічний інститут”;

² Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій
Національного наукового центру “Харківський фізико-технічний інститут”

Подано результати автоклавних випробувань корозійної тривкості порошків і таблеток титанату диспрозію в модельному середовищі і параметрах теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000. Встановлено, що за експозиції в автоклаві до 500 h характерне зменшення ваги порошків, яка не перевищує 0,5%, а її збільшення залежить від їх густини. Таблетки з найвищою густиною (7,1...7,2 g/cm³) найбільш корозійно тривкі, а з густиною 5,74...5,79 g/cm³ кородують з монотонним зростанням ваги з тривалістю експозиції. Після 2300 h витримки середній приріст становив ~156 mg/dm² (0,3%). Зміни фазового складу порошків і таблеток після корозійних випробувань не виявлено. Дефектні макети поглинальних елементів після автоклавних експериментів не втрачали цілісності і не змінювали лінійних розмірів. Після їх розрізання порошки без перешкод витягали з оболонок. Зміни фазового складу порошків також не зафіксовано.

Ключові слова: титанат диспрозію, корозійна стійкість, таблетки, порошок, густина.

The results of autoclave tests of corrosion resistance of dysprosium titanate powders and pellets in the model environment and the parameters of the primary coolant of the WVER-1000 reactor are presented. It is found that when exposed to an autoclave for up to 500 h, the powders are characterized by a decrease in weight, which does not exceed 0.5%, and its weight gain depends on their density. Pellets with the highest density (7.1...7.2 g/cm³) are characterized by the highest corrosion resistance. Corrosion kinetics of dysprosium titanate pellets with a density of 5.74...5.79 g/cm³ is characterized by a monotonous weight gain with increasing exposure in the autoclave. After 2300 h of autoclaving, the average increase was ~156 mg/dm² (0.3%). The change in the phase composition of powders and pellets of dysprosium titanate after corrosion tests is not detected. Studies of the conditions of defective absorber elements models after autoclave tests have shown that they retain their integrity without changing the linear dimensions. After cutting the absorber elements models, the powders are freely removed from the cladding. The change in the phase composition of the powders is also not detected.

Keywords: dysprosium titanate, corrosion resistance, pellets, powder, density.

Вступ. Титанат диспрозію використовують як нейтронно-поглинальний матеріал у поглинальних елементах (ПЕЛ) реактора ВВЕР-1000 у вигляді порошку [1, 2]. Він герметично розташований в оболонках ПЕЛ, тому має бути корозійно тривкий під час взаємодії з теплоносієм (водою спеціального складу) за робочих температур і тиску в реакторі [3].

Вага зразків таблеток титанату диспрозію з густиною $6,2 \text{ g/cm}^3$ після витримки в автоклаві до 500 h при 345°C і тиску 17 МПа збільшується на $\sim 0,12\%$ за перші 100 h і з тривалістю витримки торці розпухають [4]. Раніше вивчали кінетику корозії таблеток гафнату диспрозію і виявили, що зростання їх ваги суттєво залежить від пористості [5].

Нижче досліджено корозійну тривкість у модельному середовищі і за параметрів теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 таблеток титанату диспрозію з різною густиною і його порошоків як у відкритому вигляді, так і в складі макетів ПЕЛ, а також сумісність нейтронно-поглинальних і оболонкових матеріалів.

Матеріали і методика. Таблетки отримували високотемпературним спіканням суміші вихідних оксидів: $82,4 \text{ wt}\% \text{ Dy}_2\text{O}_3$ і $17,6 \text{ wt}\% \text{ TiO}_2$. Залежно від застосованої технологічної схеми виготовили дві партії таблеток з різною густиною ($5,74\dots 5,79$ і $7,1\dots 7,2 \text{ g/cm}^3$), бічну циліндричну поверхню яких шліфували до діаметра $6,85_{-0,02} \text{ mm}$ (див. таблицю і рис. 1).

Характеристики таблеток титанату диспрозію

Партія	Фаза	Вміст, wt%	Густина таблеток, g/cm^3
TiDy-1-O	Dy_2O_3	1,2	5,74...5,79
	$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-p}$	17,3	
	$\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-h}$	44,9	
	$\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-f}$	36,6	
TiDy-2-O	$\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-h}$	83,0	7,1...7,2
	$\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-f}$	17,0	

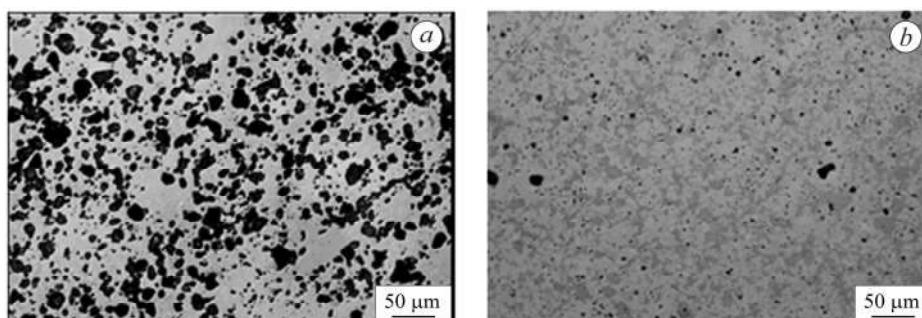


Рис. 1. Мікроструктура таблеток (за збільшення $\times 500$ разів): *a* – TiDy-1-O; *b* – TiDy-2-O.

Fig. 1. Microstructure of pellets (magnification $\times 500$): *a* – TiDy-1-O; *b* – TiDy-2-O.

Порошок титанату диспрозію, що містить $81,3 \text{ wt}\% \text{ Dy}_2\text{O}_3$, $15,8 \text{ TiO}_2$ і $2,9 \text{ MoO}_3$, отримали подрібненням таблеток з густиною $7,0\dots 7,1 \text{ g/cm}^3$ з подальшим розсіюванням і відбиранням фракції ($-0,9 + 0,1$) mm. Порошок однофазний зі структурою пірохлору $\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-p}$ з параметром ґратки $1,0343 \text{ nm}$. Таблетки і порошки використовували як у відкритому вигляді, так і в складі дефектних макетів ПЕЛ в автоклавах, виготовлених з нержавної аустенітної сталі марки X18H10T, у водному середовищі теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 (бідистильована вода з додаванням $3 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$; $3 \text{ mg/dm}^3 \text{ NH}_3$ і $12,3 \text{ mg/dm}^3 \text{ KOH}$; pH 7,2) при 350°C і за тиску 16,5 МПа.

Методика випробувань заснована на визначенні приросту ваги порошоків і таблеток гравіметричним методом після їх вилучення з автоклавів і сушіння при 150°C , 5 h. Похибка зважування $\pm 0,05 \text{ mg}$. Час витримки в автоклаві порошоків і таблеток у відкритому вигляді 500 і 2300 h, відповідно. Макети ПЕЛ містили оболонку зі сплаву 42ХНМ діаметром $8,2 \times 0,55 \text{ mm}$, завдовжки 50 mm, що загерметизована конусом і наконечником, також виготовленими з цього сплаву (рис. 2).

Рис. 2. Конструкція макетів ПЕЛ: 1 – оболонка; 2 – конус; 3 – наконечник; 4 – корок; 5 – порошок титанату диспрозію.

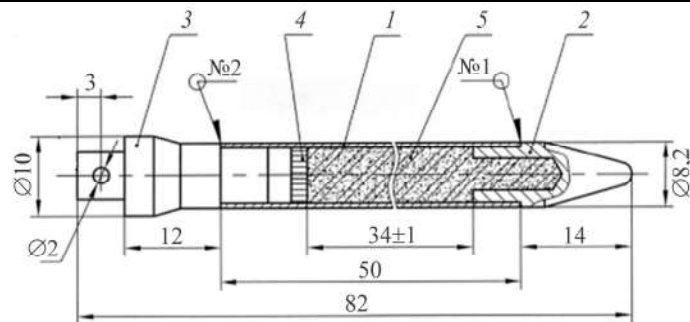


Fig. 2. Design of absorption models (AM):
1 – cladding; 2 – cone; 3 – tip; 4 – bung; 5 – dysprosium titanate powder.

Усередині оболонки знаходився порошок титанату диспрозію, який зафіксували від переміщення наконечника (верхньої кінцевої деталі) корком з нікелевої сітки. Між корком і наконечником передбачений зазор, що імітує газозбірник. В оболонках окремих макетів виконали наскрізні дефекти $\varnothing 1,0$ mm; у деяких макетах – проти циліндричної частини посадкового місця конуса, щоб забезпечити доступ корозивного середовища до порошку крізь зазор між оболонкою і посадковим місцем конуса, а в інших – біля газозбірника. Загальний час витримування макетів ПЕЛ в автоклаві 5000 h. У дослідженнях використовували рентгеновський дифрактометр ДРОН-2.0 у кобальтовому $Co-K_{\alpha}$ -випромінюванні зі Fe-селективним поглинальним фільтром.

Результати та їх обговорення. Встановили, що порошки титанату диспрозію втрачають вагу до 0,4% за перші 75 h експозиції в автоклаві. В інтервалі 200...500 h процес стабілізується і зменшення ваги не перевищує 0,5% (рис. 3).

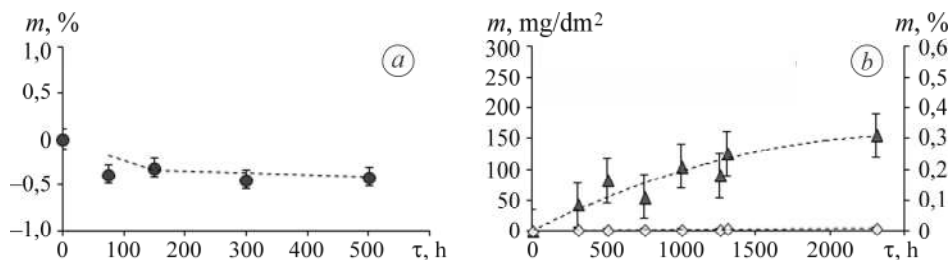


Рис. 3. Залежність зміни ваги порошоків (а) і таблеток (b) титанату диспрозію від експозиції в автоклаві: \blacktriangle – $5,74...5,79$ g/cm³ TiDy-1-O; \diamond – $7,1...7,2$ g/cm³ TiDy-2-O.

Fig. 3. Dependence of weight change of powders (a) and pellets (b) of dysprosium titanate on exposure in autoclave: \blacktriangle – $5,74...5,79$ g/cm³ TiDy-1-O; \diamond – $7,1...7,2$ g/cm³ TiDy-2-O.

Таблеткам притаманне зростання ваги, яке залежить від їх густини. Зокрема, таблетки з низькою густиною ($5,74...5,79$ g/cm³) кородують, монотонно збільшуючи вагу з тривалістю експозиції (рис. 3b). Після 2300 h витримки середній її приріст склав ~ 156 mg/dm² (0,3%). Таблетки з найвищою густиною ($7,1...7,2$ g/cm³) мінімально збільшують вагу (до 5 mg/dm² (0,01%)), що свідчить про їх найвищу корозійну тривкість.

Зміни фазового складу порошоків і таблеток титанату диспрозію після випробувань не виявили. Такий різний характер взаємодії порошоків і таблеток зі середовищем теплоносія реактора ВВЕР-1000 можна пояснити двома механізмами корозії та переважальним впливом одного з них. Зокрема, порошки втрачають вагу, імовірно, через осипання певної їх частки або розчинення у модельному середовищі теплоносія. Попередніми дослідженнями хімічного складу корозивного середовища у вихідному стані та після автоклавних випробувань зафіксували

значне підвищення вмісту заліза, нікелю, хрому, диспрозію та титану, зумовлене їх переходом у середовище матеріалу автоклаву – нержавної сталі та порошоків поглинального матеріалу – титанату диспрозію. Збільшення ваги таблеток можна пояснити їх гідратацією. Гідроксильні групи (ОН) виявили раніше методом ІЧ-спектроскопії в таблетках гафнату диспрозію після корозійних випробувань [5] і встановили, що підвищення їх ваги, кількість та інтенсивність ліній ІЧ-спектрів залежать від густини (відкритої пористості таблеток), тобто площі контакту таблеток з корозивним середовищем. Після автоклавних випробувань упродовж 5000 h дефектні макети ПЕЛ зберігають цілісність, зміни лінійних розмірів не виявили (рис. 4). Їх поверхня вкрита тонкою оксидною плівкою фіолетового кольору мінливості. Після розрізання макетів порошки титанату диспрозію без перешкод висипаються з оболонок. Зміни їх фазового складу також не зафіксували.

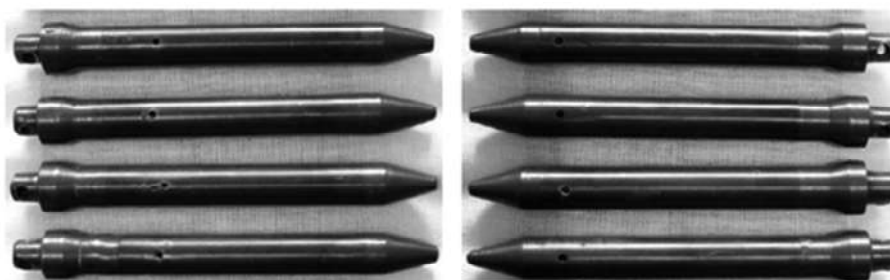


Рис. 4. Зовнішній вигляд макетів дефектних ПЕЛ після випробувань 5000 h.

Fig. 4. An external view of models of defective AM after tests 5000 h.

ВИСНОВКИ

Залежності зміни ваги порошоків і таблеток титанату диспрозію в середовищі теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 (350°C, 16,5 МПа) вказують на таке. Порошки зменшують вагу, яка не перевищує 0,5% за 500 h витримки в автоклаві, а таблетки – збільшують її, що залежить від їх густини. Таблетки з високою густиною (7,1...7,2 g/cm³) найбільш корозійно тривкі і їх вага зростає до 5 mg/dm² (~ 0,01%) після 2300 h випробувань. Таблетки з низькою густиною (5,74...5,79 g/cm³) кородують за монотонного підвищення ваги з тривалістю витримки в автоклаві. Після 2300 h середній приріст їх ваги становив ~ 156 mg/dm² (0,3%). Після випробувань 5000 h дефектні макети ПЕЛ зберігають цілісність та лінійні розміри, ознак змін фізичного стану та фазового складу порошку не виявлено, що підтверджує високу корозійну тривкість і відсутність взаємодії поглинальних і оболонкових матеріалів.

1. *Risovany V. D., Varlashova E. E., and Suslov D. N.* Dysprosium titanate as an absorber material for control rods // *J. of Nuclear Mat.* – 2000. – **281**. – P. 84–89.
2. *Перспективный поглощающий стержень системы управления и защиты ВВЭР / С. А. Кушманов, И. Н. Васильченко, В. В. Вялицын, К. В. Зинин, И. И. ИONOVA, К. Ю. Куракин, В. М. Махин, А. Н. Чуркин, Ю. И. Миронов, С. Е. Сироткин, В. Д. Рисованный // Обеспечение безопасности АЭС.* – 2011. – Вып. 30. – 2011. – С. 15–26.
3. *Диспрозий в ядерной технике ¹⁶²Dy₆₆ / В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, В. Б. Пономаренко, Е. П. Клочков, Е. М. Муралева.* – Димитровград: ОАО “ГНЦ НИИАР”, 2011. – 224 с.
4. *Калин Б. А., Кохтев С. А., Булычев И. Г.* Исследование коррозионной стойкости таблеток титаната и гафната диспрозия в воде высоких параметров // *Физика и химия обработки материалов.* – 2014. – № 2. – С. 71–74.
5. *Коррозионная стойкость гафната диспрозия в теплоносителе реактора ВВЭР-1000 / Н. Н. Белаш, И. А. Чернов, В. А. Зук, В. В. Зигунов, Е. П. Березняк, И. В. Колодий // Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов. Спецвып. журн. “Физ.-хим. механика материалов”.* – 2016. – № 11. – С. 24–29.

Одержано 05.10.2021