

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ВЫГОРАЮЩИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ В АКТИВНЫХ ЗОНАХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

© 2012 В.Д. Рисованный, А.В. Захаров

ОАО «ГНЦ РФ НИИАР», г. Димитровград

Поступила в редакцию 20.11.2012

В данной работе были проведены коррозионные испытания гадолиний-содержащих композиций в автоклавах для определения коррозионной стойкости и гидратации. Также проверена термическая устойчивость моноалюмината гадолиния в интервале температур (1000-2000) °С.

Ключевые слова: гадолиний, поглощающий элемент, ядерный реактор

ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний и его соединения широко используются в качестве выгорающих поглотителей в активных зонах ядерных реакторов на тепловых нейтронах благодаря его уникальным ядерным свойствам. По сечению поглощения нейтронов в тепловой и промежуточной областях энергетического спектра он превосходит все остальные химические элементы. Следующая его особенность – наличие только двух поглощающих изотопов ^{155}Gd (14,73%) и ^{157}Gd (15,68%), с сечениями $61000 \cdot 10^{28} \text{ м}^2$ и $240000 \cdot 10^{28} \text{ м}^2$, соответственно [1]. Это позволяет отнести гадолиний к группе быстро выгорающих поглотителей, у которых нет дочерних изотопов с высокими сечениями поглощения нейтронов, и их физическая эффективность снижается достаточно быстро. По этой причине такие элементы не применяют в органах регулирования с большим ресурсом эксплуатации. Вместе с тем использование их в элементах выгорающих поглотителей позволяет увеличить исходную загрузку активной зоны топливом и тем самым продлить ее компанию. Кроме того, они позволяют снизить начальную реактивность и количество регулирующих органов, а также провести выравнивание поля энерговыделения по всей активной зоне ядерного реактора.

АВТОКЛАВНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ

Получение и исследования сложнокислородных соединений гадолиния были вызваны, прежде всего, необходимостью повышения коррозионной стойкости материалов при сохранении их высокой сопротивляемости радиационным повреждениям.

Рисованный Владимир Дмитриевич, доктор технических наук, заместитель директора. E-mail: risovanuy@yandex.ru
Захаров Анатолий Васильевич, кандидат технических наук, начальник лаборатории. E-mail: ris@niiar.ru

На первом этапе были проведены коррозионные испытания образцов в автоклавах (табл. 1). Образцы представляли из себя негерметичные оболочки, заполненные порошками. Температура воды в автоклаве составляла 300°С, давление 17 МПа. Периодически проводилось извлечение образцов с измерением их массы.

Из таблицы видно, что за 100 часов испытаний произошла практически полная гидратация образцов оксида гадолиния, их масса увеличилась на 17-18%. Наилучшие результаты показал титанат гадолиния ($\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$) с добавками MoO_3 . После 1100 часов испытаний увеличение массы образцов не превышало 1,7%, а увеличение диаметра было ниже 0,2%. Изменение массы и диаметра образцов с молибдатом гадолиния составило соответственно 2,3% и 0,4%, с цирконатом гадолиния – 2,7% и 0,7%.

Была подробно изучена коррозионная стойкость материалов в системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Выбор этих систем был сделан исходя из ряда требований к поглотителям, в том числе, с учетом низкого сечения захвата нейтронов негадолиниевыми элементами, что важно при их использовании в качестве выгорающих поглотителей.

Были выбраны три состава из системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с массовым содержанием оксида гадолиния 33%, 60% и 66%. Эти составы относятся к области существования $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и твердых растворов F- и C-типов. Одновременно испытывали и моноалюминат гадолиния (Gd_2AlO_3). Его получали путем синтеза при спекании оксидов гадолиния и алюминия при температуре 1800°С, а также горячим прессованием при температуре 1400°С и плавлением при температуре 2060°С.

Коррозионные испытания проводили в автоклаве при температуре 360°С и давлении 20 МПа. Масса образцов горячепрессованного Gd_2AlO_3 после 1500 часов испытаний увеличилась всего на 0,2-0,4%. Образцы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ разрушались после 100 и 300 часов автоклавных испытаний.

Таблица 1. Результаты коррозионных автоклавных испытаний кислородных соединений гадолиния (среда-вода, температура – 300С, давление – 17 МПа)

Химический состав порошка	Плотность, г/см ³	Увеличение массы, %		
		100 ч.	600 ч.	1100 ч.
Gd ₂ O ₃ (кубическая)	2,90	16,9	–	–
Gd ₂ O ₃ (моноклинная)	4,97	17,9	–	–
Gd ₂ O ₃ ·TiO ₂ +MoO ₃	4,6	-0,68	–	–
Gd ₂ O ₃ ·2TiO ₂ +MoO ₃	4,26	0,19	–	–
Gd ₂ O ₃ +5%ZrO ₂ +MoO ₃	3,78	10,1	–	–
Gd ₂ O ₃ +9%ZrO ₂ +MoO ₃	3,08	8,2	–	–
Gd ₂ O ₃ +12%ZrO ₂ +MoO ₃	3,38	8,1	–	–
Gd ₂ O ₃ (моноклинная)	4,1	–	17,3	–
Gd ₂ O ₃ +BeO	3,5	–	16,3	–
Gd ₂ O ₃ +9%ZrO ₂ +MoO ₃	3,1	–	14,2	–
27,3%Gd ₂ O ₃ +72,7%Al ₂ O ₃	3,27	-0,07	–	–
59,2%Gd ₂ O ₃ +40,8%Al ₂ O ₃	3,89	0,42	–	–
77,2%Gd ₂ O ₃ +22,8%Al ₂ O ₃	4,33	0,60	–	–
88,8%Gd ₂ O ₃ +11,2%Al ₂ O ₃	4,76	8,4	–	–
Gd ₂ O ₃ ·TiO ₂ +MoO ₃	4,94	–	–	1,7
Gd ₂ O ₃ +12%ZrO ₂ +MoO ₃	5,38	–	–	2,7
Gd ₂ O ₃ +MoO ₃	5,66	–	–	2,3

В табл. 2 приведены результаты коррозионных испытаний различных гадолиний-содержащих композиций. Наилучшие результаты показала композиция Gd₂O₃-Al₂O₃-MoO₃ с массовым содержанием компонентов: Gd – 60-70%, Al – 8-16%, Mo – 0,5-5,0%, O₂ – 9,0-14,5%.

Испытывали в автоклавах также и таблетки гадолинийсодержащих материалов (табл. 3). Испытания проводили при температуре 360С и давлении 20 МПа. Наилучшую коррозионную стойкость показали образцы алюмината гадолиния.

В серии зарубежных исследований изучалась коррозионная стойкость композиций GdAlO₃-Al₂O₃ в воде в течение 13000 часов при температуре 300°С [2-4]. Концентрация гадолиния в таблетках была небольшая и составляла (0,45 – 1,00) г/см³. Увеличение массы для различных образцов достигало 6,4%.

По результатам автоклавных испытаний был сделан вывод о повышении коррозионной стойкости оксида гадолиния в соединениях с оксидами Al₂O₃, ZrO₂ и TiO₂.

Система Gd₂O₃-Al₂O₃ исследована довольно подробно [5-8]. Диаграмма состояния представлена на рис.1 [6]. Имеется два химических соединения – GdAlO₃ и 2Gd₂O₃·3Al₂O₃. Соединение GdAlO₃ имело структуру перовскита с параметром решетки (0,3737±0,005) нм. Специальными исследованиями было установлено отсутствие растворимости оксида алюминия в моноалюминате гадолиния.

При нагреве образцов до 1300°С и 1600°С в электрической печи, а также при охлаждении расплавов в солнечной печи получили соединение GdAlO₃, имеющее орторомбическую структуру перовскита с параметрами решетки a=0,5252 нм, b=0,5301 нм, c=0,7447 нм [9].

Таблица 2. Коррозионные автоклавные испытания гадолинийсодержащих материалов (среда – вода, температура – 300°С, давление – 18МПа, время – 3000 часов)

Химический состав материала	Gd ₂ O ₃	81%Gd ₂ O ₃ +14%Al ₂ O ₃ +5%MoO ₃	84,5%Gd ₂ O ₃ +14,5%MoO ₃ +1%MgO	80%Gd ₂ O ₃ +18%TiO ₂ +2%MoO ₃	GdCrO ₃	82%Gd ₂ O ₃ +13%ZrO ₂ +5%MoO ₃
Температура синтеза, °С	–	1500	1500	1500	1500	1500
Изменение массы, %	Разрушение	2,6	3,9	0,3	-4,7	4,9
Изменение диаметра, %	–	0	0	0	0	1,0
Фазовый состав	Gd ₂ O ₃	GdAlO ₃ +Gd ₆ MoO ₁₂	Gd ₂ MoO ₁₂	Gd ₂ TiO ₅	GdCrO ₃	Gd ₂ O ₃ кубическая

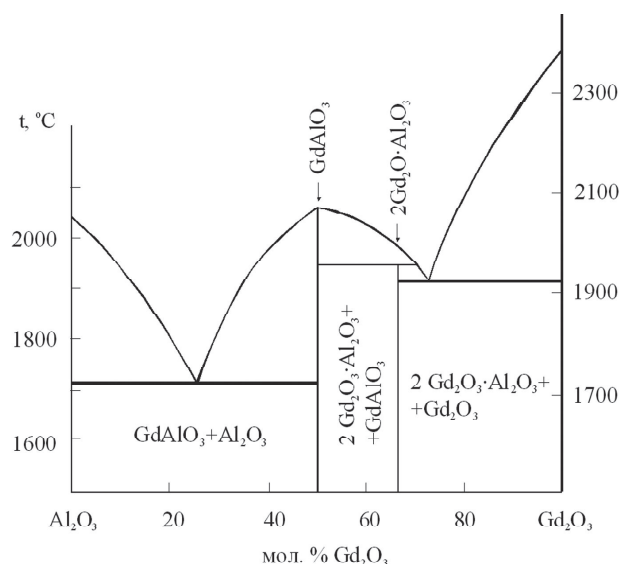

 Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [24]

Таблица 3. Автоклавные испытания таблеток гадолинийсодержащих композиций

Химический состав материала	Способ получения	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Изменение массы, %							
				100 ч.	300 ч.	500 ч.	700 ч.	900 ч.	1500 ч.	2100 ч.	
Gd_2O_3	Горячее прессование	8,16	0,6	Разрушение	–	–	–	–	–	–	–
$(\text{Zr,Gd})\text{O}_2$	Плавление	–	–	Разрушение	–	–	–	–	–	–	–
GdAlO_3	Горячее прессование	6,02	4,0	0	0,40	0,13	0,31	0,22	0,36	0,56	
GdAlO_3	Плавление	6,93	4,1	0	0	0,06	0,04	0,03	0,02	–	
GdAlO_3	Спекание	6,94	2,0	0,13	0,46	0,43	0,41	0,41	0,56	–	
GdAlO_3	Спекание	6,70	6,9	0	0,32	0,29	0,29	0,27	0,48	–	
GdAlO_3	Горячее прессование	6,65	0,8	0,14	0,21	0,25	0,47	0,45	–	–	
$\text{GdAlO}_3 + 19\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Спекание	6,00	10,0	0	0,05	0,22	0,10	–	–	–	
$\text{GdAlO}_3 + 28\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Спекание	4,84	16,2	-0,5	0,39	-0,17	-0,09	–	–	–	
$2\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Спекание	6,39	2,4	5,85	5,77	6,18	6,56	–	–	–	

- испытания не проводились

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были проведены коррозионные испытания гадолиний-содержащих композиций и исследовано влияние температур на моноалюминат гадолиния в интервале температур (1000-2000)°С. Можно отметить большое разнообразие структурных особенностей в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и свойствах соединений, что является неблагоприятным фактором для обеспечения высокой радиационной стойкости и коррозионной стабильности при реакторном облучении.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

в рамках федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов: Пер. с англ. / Под ред. Б.Г.Арабея и В.В.Чекунова. Атомиздат, 1965. 450 с.
2. Ahlf J., Greim L., Hattenbach K., Schmelser F. Gadolinium/Aluminiumoxid als abbrennbare neutronen gift fur Schiffsreaktoren. Reaktortaging, Mannheim, 1977. S.494-497.

3. Ahlf J., Greim L., Hattenbach K., Schmelzer F. GKSS. 1977. 77/1/3
4. Hattenbach K., Zimmermann H.V.: GKSS, 1977. 77/F/27.
5. Aldred F., et al. – Trans.Brit.Ceram.Soc., 1959. V.5. №4. p.199
6. Тресвятский С.Г. и др. Изучение системы $Al_2O_3-Sm_2O_3$ и $Al_2O_3-Gd_2O_3$ // Атомная энергия. 1960. Т.9. №3. С.219-220.
7. Будников П.П. и др. Изучение системы $Al_2O_3-Gd_2O_3$ и $Al_2O_3-Sm_2O_3$ // Докл.АН СССР. 1965. Т.165. №5. С.1075-1077
8. Schneider S.J., et al.// Journ.Res.Nat.Bur.Stand. 1961. V.65a. №4. P.345.
9. Mizimo M. et al. Ere Resaicu Yorgo Kyokaishi // J.Ceram.Soc.Jap., 1977. V.85. №987. P.543-548.

USING GADOLINIUM COMPOSITIONS AS CONTROL ROD IN ACTIVE ZONES NUCLEAR REACTORS

© 2012 V.D. Risovanyi, A.V. Zaharov

Joint Stock Company “State Scientific Center Research Institute
of Atomic Reactors”, Dimitrovgrad

In this work were investigated corrosion tests gadolinium-containing compositions in autoclaves to determine the corrosion resistance and hydration. Also tested the thermal stability monoaluminate gadolinium in the temperature range (1000-2000) °C.

Keywords: gadolinium, control rod, nuclear reactor