

ДЕЯКІ МЕХАНІЗМИ РУЙНУВАННЯ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

І. Ю. Голіней, В. Й. Сугаков

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Досліджуються два можливі механізми руйнування паливовмісних матеріалів 4-го блока ЧАЕС: утворення залишкових напружень при охолодженні та за рахунок окислення двоокису урану. Визначено залишкові напруження, що виникають при охолодженні лави за рахунок різниці коефіцієнтів теплового розширення включень і матриці, з врахуванням процесів релаксації. Показано, що фронт окислення двоокису урану різкий і просувається лінійно з часом, визначено швидкість його руху залежно від мікроскопічних параметрів системи. Проведено оцінки зумовлених окисленням шаром напружень і показано, що другий механізм є важливішим для розвитку крихкості.

Вступ

У результаті аварії на 4-му блоці ЧАЕС утворилися радіоактивні лапоподібні матеріали, які руйнуються й розкришуються з часом [1]. Оскільки розповсюдження радіоактивного пилу становить загрозу, важливо збагнути механізми розтріскування лави й утворення мікроскопічних «гарячих» частинок. Актуальність цієї проблеми не зменшується з роками, що минули від дня аварії.

У даній роботі досліджуються певні механізми утворення напружень у лапоподібних матеріалах і показано, що напруження, зумовлені цими механізмами, досить значні, щоб призвести до зародження й розповсюдження тріщин. Один із механізмів пов'язаний із залишковими напруженнями навколо мікроскопічних включень за рахунок різниці коефіцієнтів теплового розширення, інший механізм пов'язаний із поступовим окисленням лави й зміною густини матеріалу, що починається з поверхні й просувається в глибину лави з кожним роком. Розглядається модель проникнення окислювача (кисню чи води) в лаву й рух фронту окислення, оцінюються напруження, які при цьому виникають, й показано, що вони можуть перевищувати критичні напруження розтріскування лави.

Залишкові напруження навколо мікроскопічних включень

Лапоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ), що утворилися внаслідок аварії на 4-му блоці ЧАЕС мають дуже складну внутрішню структуру. Зокрема, у них у силікатній матриці містяться велика кількість включень, різноманітних за своєю природою, розмірами та формою [1]. Відомо, що з часом ЛПВМ старіють і розкришуються. Однією з причин є викликане внутрішніми напруженнями поширення тріщин у цих матеріалах. Причиною виникнення напружень можуть бути різні коефіцієнти термічного розширення мікроскопічних включень та основного матеріалу [2]. Після аварії лава охолоджувалася від температур, вищих за температуру плавлення матриці, до практично кімнатної температури. Накопичення механічних напружень повинно залежати від швидкості охолодження й від здатності матеріалу матриці релаксувати деформації.

Залишкові механічні напруження, що виникають у силікатній матриці навколо включення й зумовлені різницею коефіцієнтів термічного розширення матеріалів матриці й включення, при охолодженні від початкової температури T_0 до кінцевої температури T_f розраховувались в роботі у роботі [2] на прикладі сферичного включення. Вважалось, що при високій початковій температурі напруження в матеріалі відсутні. Вони виникають при зменшенні температури. Виявилось, що ці напруження можуть бути істотними. Проте в роботі [2] не враховувалась релаксація механічних напружень підчас застигання внаслідок пластичності матеріалу. Проведені в останні роки експерименти показали, що при високих температурах лапоподібна матриця, яка складається в основному із SiO_2 , має високу пластичність.

тичність. Крім того, експериментально знайдено кількісні значення в'язкості для лави [3], що дає можливість враховувати релаксацію деформації, розрахувати залишкові напруження докладніше й описати їх залежність від швидкості охолодження.

Величина напружень, що виникають при охолодженні, зумовлена як деформацією, утвореною внаслідок різниці коефіцієнтів розширення включення й матриці, так і релаксацією напружень у матриці за рахунок в'язкості. Зміна напружень за одиницю часу може бути описана формулою [4]

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{el} + \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{visk}, \quad (1)$$

де σ - будь-яка з компонент тензора напружень.

Напруження, що виникають у матеріалі лави навколо сферичного включення з радіусом R при зміні температури від T_0 до T , можна обрахувати за формулою [5]

$$\sigma_{rr}^{(2)} = -2\sigma_{\theta\theta}^{(2)} = -2\sigma_{\varphi\varphi}^{(2)} = -\frac{4G_2R^3}{r^3}(T-T_0)\frac{\alpha_1-\alpha_2}{3K_1+4G_2}K_1, \quad (2)$$

де σ_{ij} - відповідні компоненти тензора напружень у сферичній системі координат; r - радіус точки, в якій визначається напруження; α_i , K_i , G_i - коефіцієнти теплового розширення, модулі всебічного стиску й модулі зсуву для i -го матеріалу. Індексом 1 позначено матеріал включення, а індексом 2 матеріал матриці.

На поверхні включення при $r = R$ для швидкості розвитку напруження $\left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{el}$ за рахунок охолодження отримаємо

$$\left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{el} = A \frac{d((\alpha_1 - \alpha_2)T)}{dt}, \quad (3)$$

$$A = -\frac{4G_2}{3K_1 + 4G_2} K_1, \quad (4)$$

де температура T залежить від часу. Коефіцієнти теплового розширення α_1 і α_2 в загальному випадку залежать від температури, а отже, враховуючи історію охолодження, й від часу. $\left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{visk}$ - це зменшення поля напружень, зумовлене пластичною деформацією.

Його можна апроксимувати формулою [4]

$$\left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{visk} = -\frac{\sigma}{\tau}, \quad (5)$$

де $\tau = G\eta$; η - коефіцієнт в'язкості.

Таким чином, зібравши всі члени, отримуємо рівняння для визначення напружень

$$\frac{d\sigma}{dt} = A \frac{d((\alpha_1 - \alpha_2)T)}{dt} - \frac{\sigma}{\tau}. \quad (6)$$

Початкові умови – відсутність деформації на початку охолодження $\sigma(0) = 0$.

Для знаходження поля деформацій необхідно знати, як охолоджувалася лава. Швидкість охолодження залежить від багатьох факторів (форми зразка лави, відстані точки від поверхні, швидкості розпаду радіонуклідів у ній, контакту з повітрям тощо). У даній роботі

оохолодження апроксимується експоненціальним законом, причому його швидкість трактується, як параметр задачі

$$T(t) = T_f + (T_0 - T_f) \exp(-t/t_0), \tag{7}$$

де T_0 - початкова температура; T_f - температура оточення; t_0 - час, за який температура падає в e разів.

Залежність в'язкості матеріалу лави від температури бралася із експериментального дослідження [3]:

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_{01} \exp(E_{a1}/T) && \text{при } T < 750 \text{ }^\circ\text{C}, \\ \tau &= \tau_{02} \exp(E_{a2}/T) && \text{при } T > 750 \text{ }^\circ\text{C}, \end{aligned} \tag{8}$$

де $E_{a1} = 11265 \text{ К}$; $E_{a2} = 69310 \text{ К}$; $\tau_{01} = 10^{-3} \text{ с}$; $\tau_{02} = 4,7 \cdot 10^{-27} \text{ с}$.

В'язкість лави зменшується при зменшенні температури. Особливістю цієї залежності є злом при температурі $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Вище цієї температури плинність стає дуже високою, і, як видно з результатів розрахунків, напруження швидко релаксують.

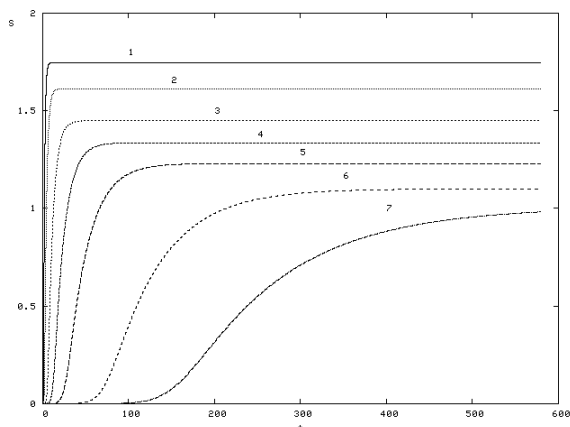


Рис. 1. Залежність нормалізованого напруження $S = \sigma / A$ на поверхні пори від часу в днях. Різні криві відповідають різним швидкостям охолодження t_0 : 1 - 10^5 с ; 2 - $2 \cdot 10^5 \text{ с}$; 3 - $5 \cdot 10^5 \text{ с}$; 4 - 10^6 с ; 5 - $2 \cdot 10^6 \text{ с}$; 6 - $5 \cdot 10^6 \text{ с}$; 7 - 10^7 с .

Вибираючи різні швидкості охолодження й розв'язуючи рівняння для визначення напруження на границі включення, отримаємо часову динаміку залежності напруження (рис. 1). Криві розраховано для зміни температури від 850 до $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Як видно з рисунка, напруження зростає з часом, проте при повільному охолодженні релаксація може суттєво зменшити його. В областях, де охолодження відбувалось швидко, вплив в'язкості не істотний.

Необхідно зазначити, що завдяки великій плинності лави при температурах, вищих за $750 \text{ }^\circ\text{C}$, охолодження до цієї температури не призводить до утворення напружень навколо включення.

Оцінимо величину напружень навколо включення при охолодженні від $750 \text{ }^\circ\text{C}$ до кімнатної температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). При різниці коефіцієнтів теплового розширення матеріалу включення й лави $\Delta\alpha = 4 \cdot 10^{-6} \text{ К}$, напруження, розраховані згідно з нашими формулами, можуть досягати 100 МПа і бути причиною крихкості лави.

Напруження при окисленні при поверхневого шару

Взаємодія паливовмісної лави з атмосферою приводить до різних фізико-хімічних процесів, які можуть відігравати велику роль у руйнуванні радіоактивної лави [6, 7]. Відомо [8], наприклад, що UO_2 поступово перетворюється в найстійкішу модифікацію урану U_3O_8 . У даній роботі ми будуємо феноменологічну модель, що описує виникнення неоднорідності й зв'язаних із нею напружень у приповерхневій області внаслідок хімічних реакцій. При хімічній реакції, зумовленій проникненням реагенту (кисню чи води), проходить зміна хімічного складу лави, виникає нова речовина з густиною, відмінною від початкової. У цьому випадку в області, де відбувається реакція, виникають механічні напруження. Особливо значними вони можуть бути в перехідному шарі між окисленою й неокисленою частиною лави.

Ми пропонуємо феноменологічну модель окислення, яка абстрагується від конкретної реакції, що може проходити в кілька проміжних етапів, причому кожен перехід характеризується своєю швидкістю [8]. Для нас найважливіша характеристика – зміна густини

матеріалу до й після реакції. Ми вивчатимемо розподіл кисню, що проникає в лаву, концентрації вихідного матеріалу (UO_2) й кінцевого продукту реакції (U_3O_8). Розглянемо плоский зразок, направивши вісь z в глибину матеріалу. Уважатимемо, що із поверхні проникає кисень, концентрація якого має розподіл $n_o(z)$. Концентрації початкової речовини, що окислюється, та кінцевого продукту позначатимуться $n_b(z)$ та $n_a(z)$ відповідно. Окислювач проникає в лаву за рахунок дифузії й реагує з вихідною речовиною. Апроксимуємо процеси системою рівнянь

$$\frac{\partial n_o(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_o(z,t)}{\partial z^2} - \gamma n_o(z,t) n_b(z,t), \quad (9)$$

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = -\gamma n_o(z,t) n_b(z,t), \quad (10)$$

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \gamma n_o(z,t) n_b(z,t), \quad (11)$$

де D - коефіцієнт дифузії кисню; γ - швидкість реакції. Очевидно, що $n_b + n_a = n_{bo} = \text{const}$, де n_{bo} - початкова концентрація.

Уведемо безрозмірні параметри $\tau_o = (\gamma n_{bo})^{-1}$, $l = (D \tau_o)^{1/2}$, $\tilde{t} = t / \tau_o$, $\tilde{z} = z / l$, $\tilde{n}_o = n_o / n_{bo}$, $\tilde{n}_b = n_b / n_{bo}$, $\tilde{n}_a = n_a / n_{bo}$.

Тоді

$$\frac{\partial \tilde{n}_o(\tilde{z}, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{n}_o(\tilde{z}, \tilde{t})}{\partial \tilde{z}^2} - \tilde{n}_o(\tilde{z}, \tilde{t}) \tilde{n}_b(\tilde{z}, \tilde{t}), \quad (12)$$

$$\frac{\partial \tilde{n}_b(\tilde{z}, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} = -\tilde{n}_o(\tilde{z}, \tilde{t}) \tilde{n}_b(\tilde{z}, \tilde{t}), \quad (13)$$

$$\tilde{n}_a(\tilde{z}, \tilde{t}) = 1 - \tilde{n}_b(\tilde{z}, \tilde{t}). \quad (14)$$

Отримані рівняння не мають коефіцієнтів. У такому випадку справедлива дана масштабна інваріантність

$$n(z,t) = n \left(\left(\frac{\gamma n_{bo}}{D} \right)^{1/2} z, \gamma n_{bo} t \right). \quad (15)$$

Граничні умови виберемо з наступних міркувань. Уважатимемо, що прихід атомів окислювача до поверхні відбувається набагато швидше, ніж його проникнення в лаву. Тоді його концентрація на поверхні стала. У глибині матеріалу кисень і U_3O_8 відсутні. У такому випадку початкові й граничні умови записуються як: $\tilde{n}_o(\tilde{z}, 0) = n_{oo} a \delta(\tilde{z})$, $\tilde{n}_b(\tilde{z}, 0) = 1$, $\tilde{n}_a(\tilde{z}, 0) = 0$, $\tilde{n}_o(\tilde{z}, \tilde{t}) \rightarrow 0$ при $\tilde{z} \rightarrow \infty$. $\tilde{n}_a(\tilde{z}, \tilde{t}) \rightarrow 0$ при $\tilde{z} \rightarrow \infty$, де a середня віддаль між атомами в лаві, n_{oo} - концентрація кисню в приповерхневому шарі.

Отримана система рівнянь розв'язувалася чисельно, при $n_{oo} = 0,001$. На рис. 2 - 4 наведено динаміку зміни концентрації кисню, окису урану й закису урану відповідно.

Аналіз розрахованої динаміки профілів проникнення кисню й окислення показує, що окислення проникає в глибину матеріалу приблизно так, як рухається автохвиля. Реальна (розмірна) швидкість залежить від параметрів: коефіцієнта дифузії, швидкості реакції й т.п. Швидкість руху фронту зростає із збільшенням концентрації кисню на поверхні.

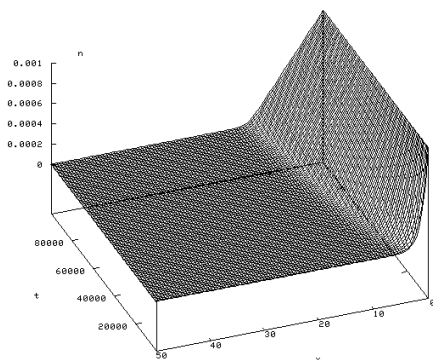


Рис. 2. Зміна профілю концентрації окислювача з часом (безрозмірні змінні).

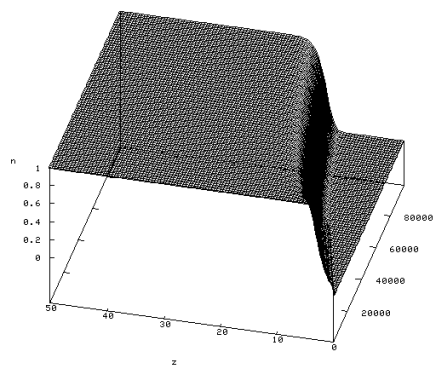


Рис. 3. Динаміка зміни профілю вихідної речовини з часом (безрозмірні змінні).

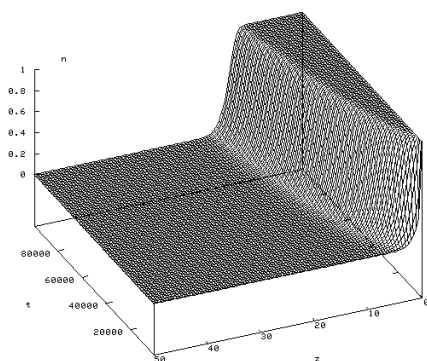


Рис. 4. Динаміка профілю окисленої речовини з часом (безрозмірні змінні).

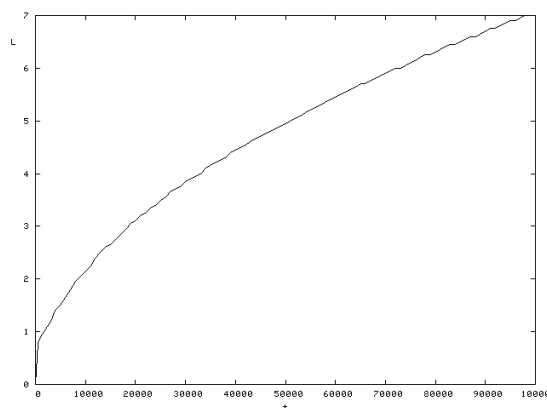


Рис. 5. Залежність шляху, який пройшов фронт хвилі, від часу.

У початкові моменти часу шлях, пройдений фронтом хвилі, росте пропорційно кореню з часу, що характерно для дифузії. Пізніше фронт просувається лінійно й, вочевидь, його рух контролюється реакцією окислення. Залежність шляху, пройденого фронтом хвилі, від часу показано на рис. 5.

Виконаємо оцінки. Масштаб довжини визначається довжиною дифузії кисню l за час τ_0 . Фактично довжина l визначає шлях, пройдений атомом кисню до реакції. Коефіцієнт γ можна оцінити за формулами для визначення швидкості реакції при дифузійному русі реагентів

$$\gamma = 4\pi DR_r, \tag{16}$$

де R_r - радіус реакції. Тоді

$$l = 1/\sqrt{n_{b0} 4\pi R_r}, \tag{17}$$

$$\tau_0 = 1/(4\pi DR_r). \tag{18}$$

Таким чином, у даній моделі коефіцієнт l не залежить від коефіцієнта дифузії. З цього випливає, що просторовий розподіл профілю в даний момент часу не залежить від швидкості дифузії. Проте дифузія суттєво впливає на масштабний множник, що входить у формулу (14) поряд із часом і визначає просторове зміщення фронту хвилі. Таким чином хвиля рухається вперед, зберігаючи свою форму. Коефіцієнт дифузії залежить від температури, а це суттєво впливає на корозійні процеси. При активаційному характері дифузії $D = D_0 \exp(-E_a / \kappa T)$. Для оцінок виберемо наступні характерні значення параметрів: $n_{b0} = 3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (при 10 %-ному вмісті палива в лаві), $R = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $D_0 = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Тоді $l = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\tau_0 = 2,6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(E_a / \kappa T) \text{ с}$. Величина τ_0 сильно залежить від енергії активації й температури, і при енергії активації $E_a = 0,5 \text{ еВ}$, $\tau_0 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ при $T = 300 \text{ К}$ й $\tau_0 = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ при $T = 600 \text{ К}$. Згідно з про-

веденими розрахунками в області лінійної залежності пройденого шляху від часу автохвилі корозії проходить шлях $5l$ за час $5 \cdot 10^5 \tau_0$. Таким чином, швидкість просування фронту при $T = 300$ К дорівнює $0,8 \cdot 10^{-11}$ м/с, і віддаль в 1 см буде пройдена за приблизно 35 років. Звісно, що оцінки носять приблизний характер, оскільки точні значення енергії активації дифузії й інших параметрів для лави невідомі. Проте ці розрахунки свідчать про важливість даного механізму для прогнозування стану лави.

Проникнення газів у лаву й хімічні перетворення в ній призводять до збільшення об'єму матеріалу. Таке розпухання зумовлює виникнення напружень [6], які повинні мати максимальне значення в області неоднорідності, тобто в перехідній області між окисленою й неокисленою частиною матеріалу лави. Для оцінок перехідну область можна апроксимувати лінійною функцією. Величину тензора напружень можна оцінити як

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} \approx 2G \frac{\partial u_{x(y)}}{\partial z} \approx 2G \frac{\Delta u_{x(y)}}{\Delta z}, \quad (19)$$

де $\Delta u_{x(y)}$ - скачок проекції зміщення на вісь $x(y)$ у перехідній області; Δz - ширина перехідного шару. Аналіз профілю фронту показує, що $\Delta \tilde{z} \approx 5$, а в розмірних одиницях $\Delta z \approx 5l$. $\Delta u_{x(y)}$ визначається зміною об'єму при повному окисленні. Якщо в лаві окисляється лише двоокис урану, для оцінок можна використати формулу

$$\Delta u_{x(y)} \approx (\Delta c P v_0)^{1/3}, \quad (20)$$

де Δc - відносна зміна об'єму окисленої лави; P - атомна доля двоокису урану в ній; v_0 - об'єм на один атом. За порядком величини $\Delta u_{x(y)}$ є фактично об'ємом атомів кисню, що потрапили в одиницю об'єму матеріалу.

Задля оцінок візьмемо $v_0 = 3 \cdot 10^{-28}$ м³, $R_r = 10^{-10}$ м, $G = 30$ ГПа. У результаті отримаємо $\sigma_{x(y)z} \approx (1.6 \div 3.4)$ ГПа. Ця величина більша за критичну напруженість для скла. Таким чином, автохвиля окислення супроводжується руйнуванням матеріалу. Швидкість окислення є по суті швидкістю розтріскування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Пазухин Э. М.* Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской ФЭС. Топография, физико-химические свойства, сценарии образования // Радиохимия. - 1994. - Т. 36, Вып. 26. - С. 97 - 142.
2. *Fishchuk I. I., Goliney I.Yu., Sugakov V.I., Zinets O.S.* Simulation of physical properties of fuel containing materials // Condensed Matter Physics. - 1997. - No. 12. - P. 27 - 36.
3. *Гончар В. В., Жидков А. В.* Динамика высокотемпературного взаимодействия аварийного ядерного топлива с конструкционными материалами РБМК // Проблемы Чернобиля. - 2002. - Вып. 9. - С. 25 - 33.
4. *Фельц А.* Аморфные и секлообразные неорганические твердые тела. - М., 1986. - 556 с.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. - М., 1987. - 248 с.
6. *Барьяхтар В. Г., Гончар В. В., Жидков А. В., Ключников А. А.* О пылегенерирующей способности аварийного облученного топлива и лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". - Чернобыль, 1997. - 20 с. - (Препр. / НАН Украины. МНТЦ «Укрытие»; № 97-10).
7. *Токарчук М. В.* Реакційно-електродифузійні процеси переносу іонів, електронів, молекул води і продуктів радіолізу в системі «водний розчин - паливовмісні маси». - Львів, 2004. - 15 с. - (Препр. / Ін-т фізики конденсованих середовищ; № 04-U).
8. *McEachern R.J., Taylor P.* A review of oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 °C // J. Nucl. Mat. - 1998. - Vol. 254. - P. 87 - 121.

Надійшла до редакції 16.05.07

11 НЕКОТОРЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

И. Ю. Голиней, В. И. Сугаков

Исследуются два возможных механизма деградации топливосодержащих материалов 4-го блока ЧАЭС: образование остаточных напряжений при охлаждении и за счет окисления двуокиси урана. Определены остаточные напряжения, возникающие при охлаждении лавы за счет разницы коэффициентов теплового расширения включений и матрицы, с учетом процессов релаксации. Показано, что фронт окисления двуокиси урана резкий и продвигается линейно со временем, определена его скорость в зависимости от макроскопических параметров системы. Оценки обусловленных окисленным слоем напряжений показывают, что второй механизм более важен для развития хрупкости.

11 SOME MECHANISMS OF FUEL-CONTAINING MATERIALS DEGRADATION

I. Yu. Goliney, V. I. Sugakov

Two probable mechanisms of the degradation of fuel containing materials of Chernobyl Power Plant's Unit 4 are studied: formation of the residual stresses by cooling and as the result of the uranium dioxide oxidation. The residual stresses which appeared at the lava cooling are determined taking into account relaxation. The front of the uranium dioxide oxidation is shown to be sharp and propagating linearly with time. The velocity of the front propagation is determined as a function of the macroscopic parameters of the system. The estimates of the oxidation induced stresses show that the later mechanism is more important for the development of embrittlement.