

CS 8209609

INIS-mf--7043

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky

Hradec Králové



8. seminář

KERAMICKÉ PEVNÉ ELEKTROLYTY

HRADEC KRÁLOVÉ, 14. a 15. dubna 1980

IONTOVÉ TERMOMETRY - REAKTOROVÉ APLIKACE

Ing. Jindřich Rosenkranz

Ing. Dušan Jakeš, CSc.

Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy

V letech 1973 - 1979 byly provedeny pokusy, ověřující činnost iontových čidel v jaderném reaktoru. Plyne z nich, že iontových teploměrů je možné použít ke kalibraci termočlánků v reaktorech VVER-440 i VVER-1000.

Při teplotě absolutní nuly jsou ionty v iontové mřížce uspořádány zcela pravidelně. Zvyšujeme-li pak teplotu, může docházet k přechodům iontů do intersticiálních poloh a vytváření Frankelových a Schottkyho defektů v mřížce. Tyto defekty jsou potom nositeli elektrického náboje. S teplotou jejich množství exponenciálně roste. S množstvím defektů roste také vnitřní energie krystalu. Ve snaze udržet tuto energii co nejmenší může krystal změnit typ krystalové mřížky. Vysokoteplotní fáze může mít následující strukturu. Jedna ze submřížek je analogická výše popisovaným mřížkám, tj. je narušena pouze tepelnými defekty. Ionty v intersticiálních a uzlových polohách v druhé iontové submřížce mají přibližně stejnou energii a tudíž mohou přecházet bez větších ztrát energie z jedné polohy do druhé. Z tohoto důvodu můžeme popsat jejich polohu pouze pravděpodobnostní funkcí. Takovému iontům se říká submřížková kapalina a fázové transformaci, kterou submřížková kapalina vzniká, se říká submřížkové tavení. Vodivost submřížkové kapaliny bývá mnohdy o několik řádů vyšší než u nízkoteplotní fáze a říká se jí superiontová vodivost. V bodě fázové transformace lze tedy očekávat za určitých okolností skok elektrické vodivosti. Analogický skok elektrické vodivosti se vyskytuje i při tání krystalu, kde do kapalného stavu přecházejí obě submřížky.

Autoři (1) rozdělili iontové soli do čtyř tříd.

V první třídě jsou soli, které prodělávají velkou změnu vodivosti při tání a postrádají superiontovou vodivost (KI , CdI_2 , $CdBr_2$). V druhé třídě jsou pevné elektrolyty, pro které platí, že entropie fázové transformace je větší než

$20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a ΔS_{tr} je větší než $\Delta S_{tání}$. Tyto soli mají skok vodivosti v bodě transformace v pevné fázi. Patří sem například AgI , Bi_2O_3 , RbAg_4I_5 , Na_2WO_4 , BaCl_2 a další. V třetí třídě jsou látky, které superiontové vodivosti nedosahují skokem, ale pozvolným růstem vodivosti v rozmezí asi 100 K. Tyto látky se nazývají faradayovské vodiče. Patří sem např. $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, SrCl_2 , CaF_2 , SrF_2 atd. Do čtvrté třídy patří látky, které vykazují zlom ve vodivosti neboli Z-vodivost, roztaženou přes větší teplotní interval (10-20 K), např. KCSN , MnCl_2 apod.

Skok ve vodivosti se vyskytuje pouze v bodě fázové transformace a je velice dobře reprodukovatelný. Proto je možné použít tento efekt k přesné identifikaci teploty fázové přeměny (1). Jako teploměrných látek lze použít pouze sloučeniny z prvních dvou tříd.

Jednou z možností uplatnění iontového teploměru je jeho aplikace pro kalibrační účely. Dosavadní způsoby realizace pevných teplotních bodů využívají tání čistých kovů. Použijeme-li iontového teploměru, zařízení na kalibraci se zjednoduší. V jaderných reaktorech byly zatím vyzkoušeny iontové teploměry naplněné $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (671,2 K), CdI_2 (659,7 K), KIO_3 (733,8 K) a CdBr_2 (841,4 K). Absolutní chyba stanovení teploty není větší než 0,3 K. Byla vyvinuta reaktorová sonda, vyhovující podmínkám limitních provozních teplot při uložení v mokřem reaktorovém kanále s intenzitou neutronového toku větší než $10^{18} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

V letech 1973-74 byly provedeny experimenty na reaktoru o maximálním výkonu 2,5 MW a max. toku neutronů v aktivní zóně $6,25 \cdot 10^{16} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ v ÚJV Řež. Integrovaná dávka byla $5,5 \cdot 10^{22} \text{ n m}^{-2}$. Tato dávka byla sice daleko nižší než v případě reálných reaktorů, ale byly získány příznivé předběžné výsledky. Strmost skoku se nezměnila a termometrické odchylky nebyly zaznamenány. V letech 1977-79 se uskutečnily další ozařovací experimenty ve spolupráci s Institutem Badań Jądrowych (IBJ) ve Świerku v Polsku. Integrovaná dávka zde činily již $8,1 \cdot 10^{24} \text{ n m}^{-2}$. Čidla byla vyrobena jednak ze skla SUPREMAX a jednak z křemenného skla.

K nejdůležitějším výsledkům z těchto experimentů patří:

1. Fyzikálně-chemické vlastnosti exponovaných látek se ani po vysokých integrálních dávkách nemění.
2. SUPREMAX i křemenné sklo vydrží vysoké integrální dávky a pouze se vratně poněkud zabarví.
3. Rhodium není možno použít pro materiál na vývody z čidel - roztaví se.
4. Hlavní podíl zbytkové aktivity tvoří ^{192}Ir a poločasem rozpadu 74 dní. Vzniká zřejmě transmutací z platiny.

V letošním roce se uskuteční další experimenty na reaktoru VVR-S v Řeži při podobných podmínkách. Z výše zmíněných experimentů plyne, že iontové teploměry jsou vhodné pro aplikaci v aktivní zóně jaderného reaktoru. Počítá se s jejich využitím i v lehkovodním chladičím okruhu při teplotách 523 - 623 K.

Literatura:

- (1) M. Strnad, D. Jakeš, J. Rosenkranz: Ozařovací experimenty iontových čidel pro teploty do 650 °C, výzkumná zpráva EGÚ, 1979

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАЛЫХ ИНОВАЛЕНТНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКИСЛОВ

Э.С. Волченкова

Институт электрохимии УНЦ АН СССР, 620066, Свердловск

Метод малых иновалентных добавок использовался уже ранее для определения типа собственного разупорядочения в ионных кристаллах /1-4/. Применение этого метода к нестехиометрическим окислам осложняется наличием в них наряду с ионной проводимостью электронных составляющих p - и n -типа, обусловленных отклонением от стехиометрии. Задача определения дефектной структуры этих окислов, ответственной за ионную проводимость, включает в себя определение самой величины ионной составляющей проводимости. Наиболее точные данные об этом можно получить из анализа кривых изменения электропроводности в широком интервале парциальных давлений кислорода в газовой фазе. Очень малая концентрация добавки, обеспечивающая отсутствие взаимодействия между дефектами, позволяет получить также числовые данные о количестве ионных дефектов в исходном окисле и о их омической подвижности. Последние определяют свойства переноса окислов в области парциальных давлений кислорода и температур, в которых преобладает ионная проводимость.

За последнее время нами изучена дефектная структура нестехиометрических окислов Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 и CeO_2 . В качестве иновалентной добавки использовались двуокиси циркония и гафния и окислы кальция и магния. Для приготовления поликристаллических образцов использовались следующие реактивы: окись скандия (содержание MeO_2 0,02%), окись иттрия (содержание Y_2O_3 99,989), окись лантана квалификации "особо чистый", окись неодима (содержание $La_2O_3 \leq 0,002$, Sm_2O_3 и $Pr_2O_3 \leq 0,001$, $CeO_2 \leq 0,005$, $Fe \leq 0,0003$) и двуокись церия (содержание 99,5 CeO_2), подвергнутая специальной очистке [5]. Образцы спекали в вакуумной печи в течение 2-х часов (Sc_2O_3 и Y_2O_3 при 2000° , Nd_2O_3 при $1800^\circ C$) с последую-