

Шифр «Корозія ТВЕЛів»

**Дослідження впливу корозії конструкційних
матеріалів ТВЕЛів на їх експлуатаційний ресурс у
критичному технологічному режимі**

2017 р.

ЗМІСТ

	Стор
Вступ	3
РОЗДІЛ 1. КОРОЗІЯ СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТВЕЛІВ НА АТОМНИХ РЕАКТОРАХ	4
1.1. Діаграма стану для H_2O в інтервалі температур 0-100°C та за високих температур (100-1200°C) і тиску (від 2 до 20 кПа)	4
1.2. Установка для дослідження корозії Zr сплавів	8
1.3. Корозія Zr сплавів в воді і парах при температурі до 360°C і наявності O_2 в сплавах, воді і парах	
1.4. Вплив рН на корозію різних за хімічним складом Zr сплавів в H_2O при температурах 300-360°C	
1.5. Корозія Zr сплавів в парах H_2O в інтервалі температур 300-1200°C	
РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ СПЛАВІВ Zr-1%Nb В ЯКОСТІ КОНСТРУКЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА АЕС	15
2.1. Механізм зовнішньої і внутрішньої корозії ТВЕЛів	
2.2. Вплив корозії на техніко-експлуатаційний режим і робочий ресурс ТВЕЛів	
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА СПЛАВ Zr1Nb і E110 В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА КОНСТРУКЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ	18
3.1. Вплив температури по висоті ТВЕЛу	
3.2. Вплив хімічного складу теплоносія, наявності O_2 в теплоносії, тиску	
РОЗДІЛ 4. Радіоактивні викиди в атмосферу при надзвичайних ситуаціях на об'єктах атомно-промислового комплексу	23
ВИСНОВКИ	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	30

ВСТУП

В Україні атомна енергетика є стратегічно важливим елементом енергозабезпечення. На 2017 рік її внесок складає близько 50% від загальної кількості електроенергії, що виробляється. Успішне функціонування атомної енергетики – одна з необхідних умов забезпечення національної безпеки країни.

Структура енергетичної бази України формувалася протягом багатьох десятиліть і визначалася енергетичною політикою колишнього СРСР та використанням єдиної енергетичної системи. Україна належала до енергодефіцитних республік, маючи змогу покрити свої потреби у вугіллі лише на 50%, у нафті – 10-12%, у природному газі – на 20-25%. Тому було взято курс на розвиток атомної енергетики. Протягом 70-80х років у республіці розгорнулося будівництво мережі АЕС.

Першою з них була Чорнобильська (ЧАЕС), блок №1 якої було введено в роботу в 1977р. У наступні роки розгорнулося будівництво Рівненської, Запорізької та Хмельницької станцій [1].

Сьогодні в Україні працює чотири АЕС, на яких діють 15 енергоблоків типу ВВЕР (водо-водяний енергетичний реактор) загальною потужністю 13880 МВт. За останнє десятиліття загальне щорічне виробництво електроенергії в Україні збільшилось, зросла й частка енерговиробітку на атомних електростанціях. Тобто, атомна енергетика перетворилася на основний стабілізуючий фактор енергетичної системи країни. Усі ці факти, а також аналіз енергетичних потреб країни та можливостей їх задоволення свідчать про доцільність і необхідність розвитку в Україні атомної енергетики. Вибір саме такого шляху відповідатиме і світовій тенденції.

Однією із актуальних тем, над якими працюють технологи кожної АЕС, є вивчення корозії ТВЕЛів у зв'язку із необхідністю збільшення експлуатаційного ресурсу, тому дослідження кінетики корозії ТВЕЛів є актуальним напрямком досліджень.

РОЗДІЛ 1.

КОРОЗІЯ СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТВЕЛІВ НА АТОМНИХ РЕАКТОРАХ

Для вирішення проблеми вибору сплавів цирконію, як конструктивного матеріалу ТВЕЛів у зв'язку з їх корозією в умовах експлуатації в атомних реакторах, був зроблений огляд наукової інформації за результатами корозійних випробувань цирконієвих сплавів.

Для цього було вивчено: фізико-хімічні основи отримання теплової енергії, діаграма стану для води в інтервалах температур 0 – 100°C та 100 – 1200°C; представлена установка для дослідження корозії цирконієвих сплавів, на якій були отримані результати корозійних випробувань в воді і парах за температури 660 – 1200°C і наявності кисню в воді і парах; вивчено вплив рН на корозію цирконієвих сплавів при температурах 300 – 360°C; корозія сплавів в парах води в інтервалах температур 300 – 800° та 660 – 1200°C; розглянуті і запропоновані механізми зовнішньої і внутрішньої корозії. На основі цих матеріалів були висунуті пропозиції по впливу корозії на техніко-експлуатаційний режим і робочий ресурс ТВЕЛів.

1.1. Діаграма стану для H₂O в інтервалі температур 0-100°C та за високих температур (100-1200°C) і тиску (від 2 до 20 кПа)

Однокомпонентна система складається з індивідуальної речовини, що може існувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура й тиск.

В конкретному нашому випадку як однокомпонентну систему будемо розглядати воду. Важливість знання властивостей цієї системи визначається хоча б тим, що воду використовують в якості теплоносія в атомних реакторах.

Нижче приведено фазову діаграму води за температури 100°C.

Згідно з правилом фаз максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для водної системи дорівнює 3 і на діаграмі повинна зображуватися точкою (потрійна точка О на рис. 1.).

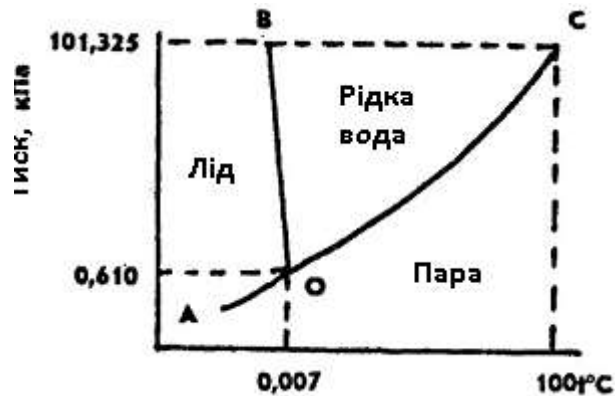


Рис. 1. Діаграма фазового стану води

У точці о існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску ($P = 4,579$ мм рт.ст. = 609 Па, $T = 0,010 = 273,16$ К). Якщо змінити в цій точці одну зі змінних, то зникне одна з фаз. Наприклад, якщо збільшити температуру, то зникне тверда фаза.

Після зникнення твердої фази залишиться двофазна система «рідина-пара». Лінія ОС відображає рівновагу рідина - пара. У цій системі можна змінювати або тиск, або температуру, і все одно система буде залишатися двофазною. Якщо підвищувати температуру, то тиск буде автоматично збільшуватися, згідно продовженню кривої ОС.

При подальшому підвищенні температури лінія ОВ скінчиться в точці В – критичній точці, вище якої рідина не може існувати. Оскільки система зображується точкою, вона інваріантна. Отже, в критичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина, пара та позакритична фаза (іноді говорять – газ).

Якщо в потрійній точці відводити від системи тепло, то зникне рідина. Система набуде двофазного стану: «лід – пара». Вона моноваріантна (крива АО). Нахил кривих ОС і АО може бути знайдений із рівняння Клапейрона-

Клаузіуса, що описує залежність тиску пари від температури. Для рівноваги «рідина-пара» та «тверде тіло – пара» можна використовувати приблизну форму цього рівняння:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_b}{RT^2} \quad \text{і} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_c}{RT^2}$$

Якщо в потрійній точці спробувати збільшити тиск (наприклад, зменшуючи об'єм системи), то це призведе до конденсації пари. Поки не зникне вся пара, тиск буде постійним. Крива ОВ описує двофазну моноваріантну систему «тверде тіло – рідина». Це, по суті, крива залежності температури плавлення води від зовнішнього тиску. Її нахил також визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, але тепер треба брати точну його форму, оскільки молярні об'єми рідини і твердого тіла близькі один до одного:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_p - V_o)}$$

Таким чином, нахил кривої ОВ буде визначатися різницею $V_{\text{тв}} - V_p$. Для води молярний об'єм твердої фази більший за молярний об'єм рідкої фази, а крива ОВ нахилена вліво. Це аномалія (те саме спостерігається у чавуну і вісмуту), у більшості речовин $V_{\text{тв}} - V_p > 0$, і відповідна крива нахилена вправо.

Якщо взяти будь-яку двофазну моноваріантну систему, наприклад рідина-пара (точка m), і при постійній температурі змінювати тиск, то зникне ще одна фаза: при підвищенні тиску – пара, при зниженні – рідина. Таким чином, приходимо до однофазної системи з двома ступенями вільності. Система диваріантна. Вона зображується областями площини, що лежать між кривими. Область АОС – область пари, СОВ – рідини, АОВ – твердої фази.

Розглянемо подальшу трансформацію діаграми стану води за параметрів (p, t) роботи. Загальний вид діаграми представлено на рис. 2 [2].

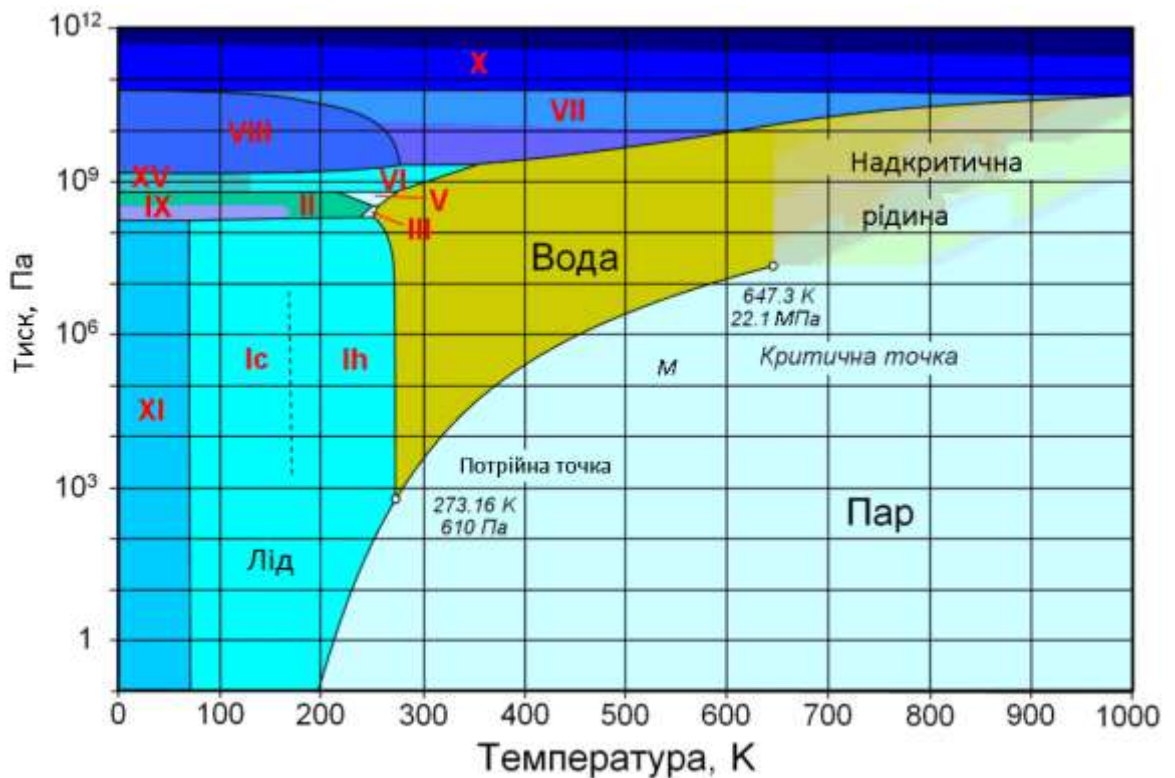


Рис. 2. Діаграма стану води за високих параметрів

Почнемо аналіз з режимів роботи реактора. Тиск в першому контурі складає $16 \text{ МПа} = 160 \text{ кгс/см}^2$ в якому циркулює теплоносіє – не кипляча вода. Вона надходить в реактори з температурою близько $289 \text{ }^\circ\text{C}$, нагрівається в ньому до 322°C в направляється в парогенератор, де віддає своє тепло другому контуру. Кипляча вода другого корпусу перетворюється в насичений пар з температурою $280 \text{ }^\circ\text{C}$ з тиском $6,4 \text{ МПа}$ і вологістю $0,2\%$ [3-4].

Таким чином, при стандартних умовах температура кипіння води складає $100 \text{ }^\circ\text{C}$. У випадку з атомним реактором: в першому контурі за тиску 16 МПа і температури $322 \text{ }^\circ\text{C}$ вода знаходиться в рідкому стані, а в другому контурі за тиску $6,4 \text{ МПа}$ перетворюється в насичений пар з температурою 280°C . Умови перетворення теплоносіїв за останньою стадією теплообміну бачимо на діаграма рис. 2., де область існування пари знаходиться у стані надкритичної рідини.

1.2. Установа для дослідження корозії Zr сплавів

В даний час в багатьох країнах, що використовують ядерну енергетику, широко досліджується поведінка матеріалів оболонок ТВЕЛів Zr сплавів в області температур проектних аварій і при більш високих температурах. Мета таких робіт - отримати додаткові знання і підвищити безпеку атомних реакторів [5].

Швидкість окислення сплавів цирконію в парі визначалась методом безперервного зважування. Схема установки, що застосовувалась, приведена на рис. 3.

Установа складається зі станини, вузла кріплення кварцових труб за допомогою спеціальних ущільнень (9), кварцової вагової пружини. Кварцова пружина в верхню скляну трубку і підвішувалася до пробки. Зміна маси зразка при окисленні визначалося по подовженню пружини за допомогою катетометру КМ-6. Точність зважування ваг становила $\pm 0,167$ мг / поділку. Для проведення вимірювань в середовищі пара створювали його потік шляхом кип'ятіння дистильованої води в окремій колбі. Потік пропускали через внутрішній обсяг кварцової трубки. Величина потоку пара становила $0,2 \text{ г (см}^2 \times \text{хв)}$. Для визначення кінетики корозії в часі зразок, підвішений на тонкій кварцовій нитці до пружини, опускали в центр печі за допомогою блочного пристрою і фіксували показання катетометри на реперній точці внизу кварцової пружини. Надалі, зі зміни показань катетометру в залежності від часу визначалася кінетика корозії з урахуванням ціни поділок і площі поверхні зразків. Зразки для корозійних випробувань і досліджень представляли собою патрубки, вирізані з експериментальних твельних труб кальцієтермічного сплаву Zr1Nb. Розміри патрубків: діаметри зовнішній / внутрішній 9,13 / 7,72 мм, довжина в межах 12,0 ... 22,0 мм.

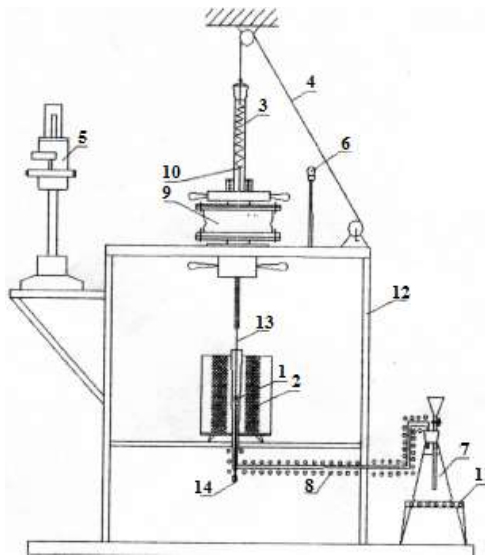


Рис. 3. Схема установки для високотемпературних досліджень в парах води процесу корозії труб з цирконієвих сплавів:

1 - зразок; 2 - піч нагріву зразка; 3 – кварцова пружина терезів; 4 - трос блок відкриття пробка і підйому пружина зі зразком; 5 - мікрокатетометр КМ-6; 6 - лампочка підсвічування; 7 - кварцова колба з дистильованою водою; 8 - піч підігріву паропровідної трубки; 9 – вузол кріплення скляних труб; 10 - підвіс нитку і точка візування катетометри; 11 - піч нагріву колби; 12 - станина установки; 13 - нитка підвісу зразок; 14 - введення термопар в піч.

Аналогічні розміри мали зразки зі сплаву E110; вони проходили таку ж підготовку поверхні. Зразки перед випробуваннями труїли в розчині бідистильованої води, що містить 5% HF, 45% HNO₃ (об.%).

У зразках просверлювались отвори для підвіски до ваг.

1.3. Корозія Zr сплавів в воді і парах при температурі до 360°C і наявності O₂ в сплавах, воді і парах

В даний час дослідники багатьох країн ведуть роботи по вдосконаленню існуючих цирконієвих сплавів і створення нових, здатних надійно працювати в реакторних умовах при температурах 300-350°C у воді високих параметрів [8]. Досліджуваний в даний час для застосування в Україні сплав на основі кальцієтермічного цирконію містить підвищені кількості кисню (до 0,16 мас.%). Проводилися тривалі корозійні дослідження сплавів при 350°C в воді.

Склад води за основними добавками відповідав теплоносію реактора ВВЕР-1000 Він містив борну кислоту H_3BO_3 в концентрації 7 ... 8 г / л; KOH - 0,025 г / л; NH_3 - 0,014 г / л, решта - бідистильована вода; рН розчину становив 7,0 ... 7,2. Тривалі випробування сплавів проведені протягом 1000 год. Результати випробувань при 350°C показані на рис.4.

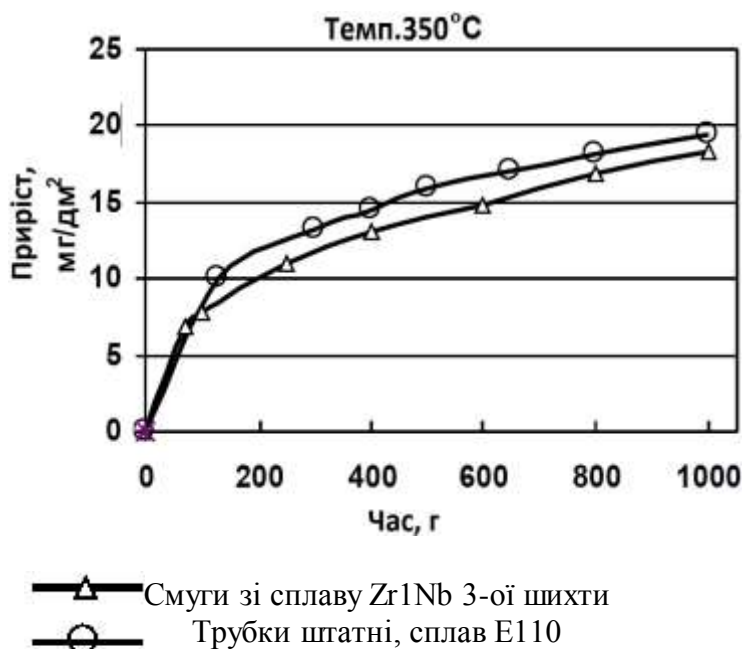


Рис. 4. Кінетика корозії цирконієвих сплавів в високотемпературній воді складу теплоносія в реакторі ВВЕР-1000 при температурі 350°C і тиску 16,5 МПа

Як видно з графіків, приріст для зразків сплаву Zr1Nb потрібної шихти близькі до приросту зразків штатного сплаву E110: або збігаються за значеннями в межах розкиду, або мають дещо менші значення [4]. Вид оксидних плівок практично збігається у Zr1Nb і E110. Тривалі випробування зразків обох типів сплавів, які проведені при температурі 400°C в парі (рис. 5.), підтвердили дані експресних випробувань. На сплавах утворювалися суцільні захисні плівки оксиду темно-синього і темносірого кольору. Закономірності корозійних процесів описуються кубічним законом, властивим процесу корозії відомих цирконієвих сплавів (типу циркалой і іншим).

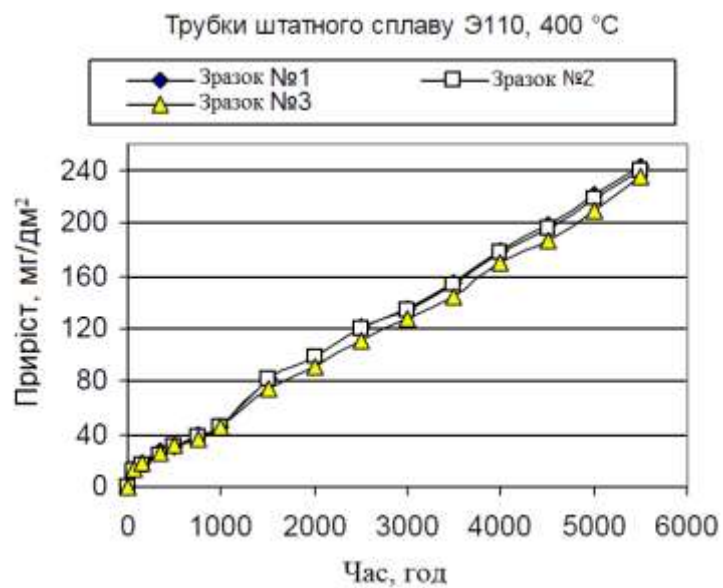
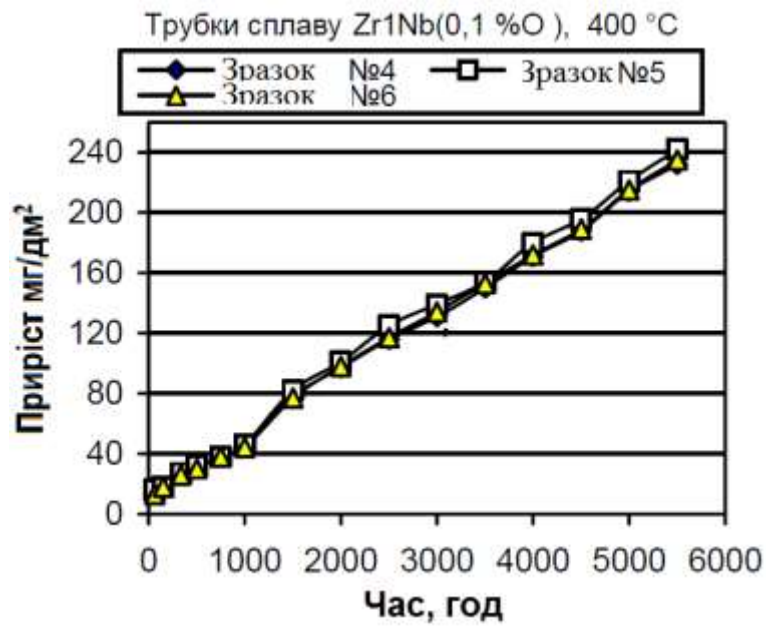


Рис. 5. Тривалі випробування в водяній парі зразків із сплаву Zr1Nb (0,1% O) і штатного сплаву E110 за температури 400 °C

Необхідно також розглянути поведінку ТВЕЛів при температурі 350°C, оскільки ця температура є робочою. На рис. 6. показані криві окислення для 3-х зразків досліджуваного сплаву [7].

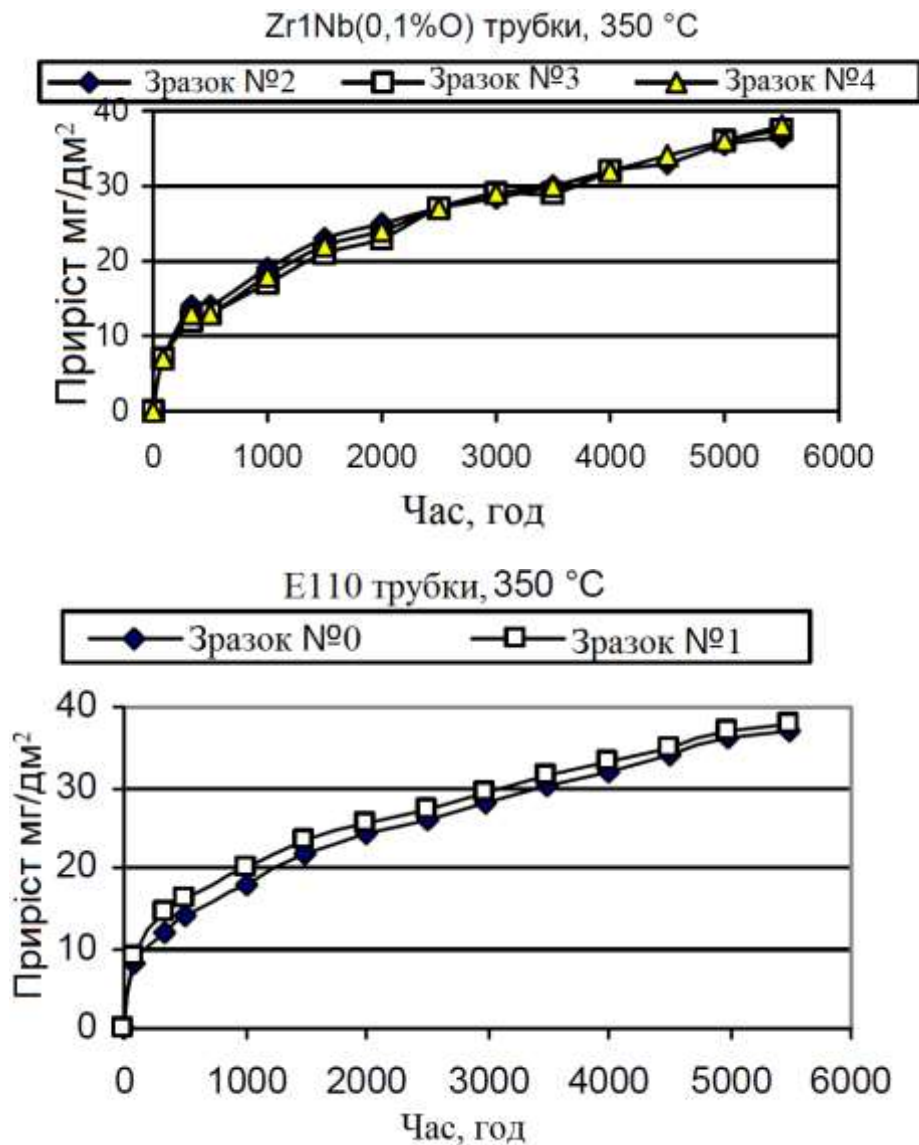


Рис. 6. Кінетика окислення в високотемпературній воді 3-х зразків труб із сплавів Zr1Nb і E110 за температури 350°C

Результати корозійних автоклавних випробувань при 350°C зразків пластин, прокатаних з литого сплаву Zr1Nb потрійної шихти, показують високу корозійну стійкість при експресних випробуваннях. І хоча дані випробування розглядаються як попередні і вимагають подальших досліджень, можна зробити висновок, що плав Zr1Nb потрійної шихти, що містить менше 0,10% домішки кисню, можна рекомендувати до використання в подальших технологічних розробках експериментальних виробів для застосування в атомній техніці, оскільки величини приростів для зразків стрічок-смуг при температурі 350°C, показують, що величина корозійного приросту у зразків з смуг сплаву Zr1Nb

потрійної шихти дещо менше, ніж у зразків E110. Порівнюючи приріст за температури 350°C і 400°C можна помітити, що різниця приростів дуже відрізняється, майже в 5-6 разів за однаковий час випробувань. В роботі також відмічено деяке зростання приростів при тривалих корозійних випробуваннях в воді сплавів Zr1Nb при збільшенні вмісту кисню від 0,12% до 0,16% - збільшення приросту невелике.

1.4. Вплив рН на корозію різних за хімічним складом Zr сплавів в H₂O при температурах 300-360°C

В даному розділі досліджували вплив кислотності рН середовища на корозію сплавів Zr1Nb і Zr-Fe-Sn-Nb в порівнянні з чистим цирконієм [5]. Розглянемо чистий цирконій (рис. 7. а). В певних областях рівня рН протягом проходження корозії утворюються заряджені частини такі як ZrO₂, Zr(OH)₃⁺, Zr(OH)₄, Zr(OH)₅⁻. Сполука ZrO₂ представляє собою оксидну плівку, тому швидкість корозії в широкому діапазоні рН майже не змінюється. Якщо розглядати гідроксокомплекси Zr(OH)₃, Zr(OH)₄, Zr(OH)₅, то вони підвищують рівень рН і інтенсивність корозії збільшується.

Розглянемо сплав Zr+1%Nb (рис. 7. б). Цей сплав у своєму складі не містить домішок, тому спираючись на графік можна побачити, що швидкість корозії в кислій області рН знижується, в нейтральній зоні стабільний, а ось в лужній області стрімко зростає.

Розглянемо сплав Zr-Fe-Sn-Nb (рис. 7. в). Оскільки в даному сплаві ми маємо домішки заліза, олова і ніобію, які інгібують процес корозії і він знаходиться приблизно на одному рівні, згідно з рис. 7.

Після детального розгляду вищевикладених графіків можна зробити висновок, що для зменшення корозійних процесів необхідно тримати рівень рН межах 7±0,2.

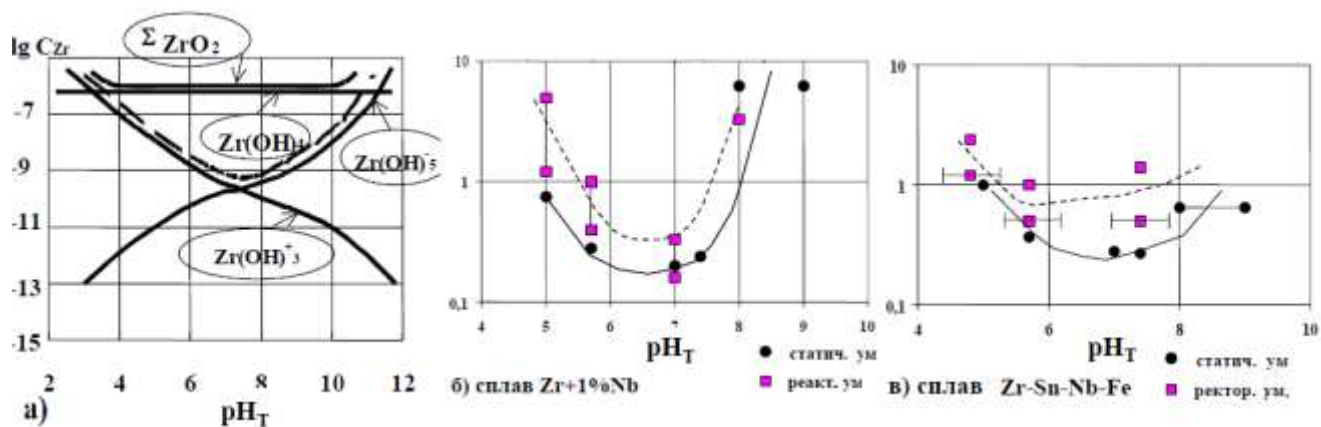


Рис. 7. Залежність розрахункової розчинності продуктів корозії цирконію (моль/кг) в воді при 350°C (а) і корозії сплавів Zr1Nb (б) і Zr – Nb – Sn – Fe.

1.5. Корозія Zr сплавів в парах H₂O в інтервалі температур 300-1200°C

Для досліджень використовувались підготовлені зразки труб, які нагрівали в потоці пару і витримували певний час з періодичним зважуванням на мікроаналітичних вагах ВЛР-20. Після експерименту проводили структурні дослідження і механічні випробування. Механічні випробування проводили на установці МР-0,5 з використанням кільцевих зразків з окислених труб на токарному станку [8].

На рис. 8. приведені криву приросту за температур 300, 350, 400 С за період 10 годин за тиску 0,1 МПа. Криві окислення описуються рівнянням $(\Delta m/S)^n = K \cdot t$, де K – константа окислення, $n = 3$.

На рис. 9. приведені залежності приросту зразків від часу окислення в водяній парі за тиску 0,1 МПа на протязі 10 годин за температур 500-800°C.

Дивлячись на графіки помічаємо, що криві окислення мають затухаючий характер. За температури 770 С у сплаву Zr1Nb приріст трохи менше, ніж у E110, але різниця не велика. Плівки на обох сплавах в цій області температур були міцно зчеплені з поверхнею зразків і під кінець випробувань на плівках утворились тріщини, які показані на рис.10.

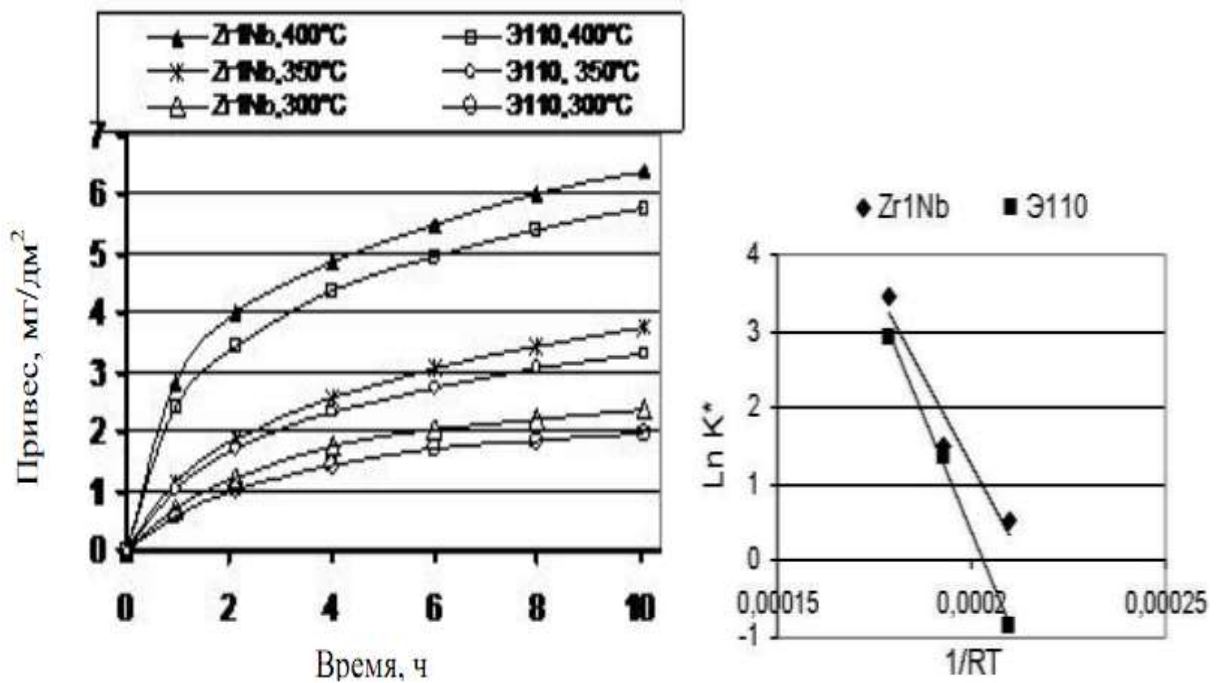


Рис. 8. а) Крива приросту за температур 300, 350, 400 С за період 10 годин за тиску 0,1 МПа; б) Логарифмічний графік залежності константи окислення від зворотної абсолютної температури окислення.

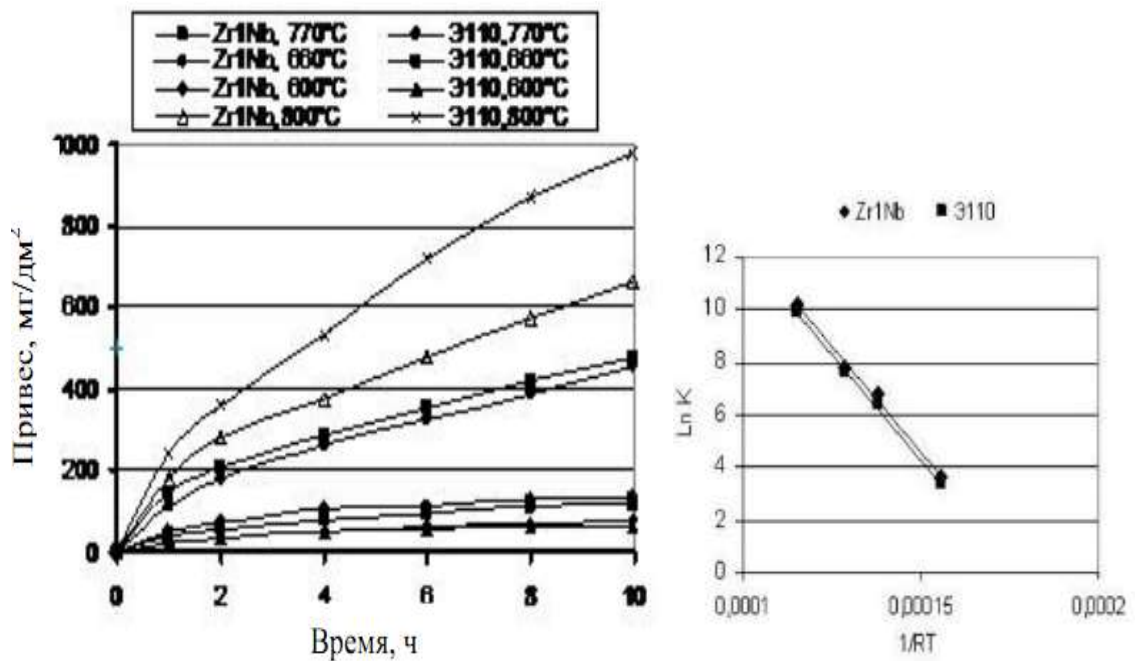


Рис. 9. а) Крива приросту за температур 660, 770, 800°C за період 10 годин за тиску 0,1 МПа; б) Логарифмічний графік залежності константи окислення від зворотної абсолютної температури окислення.

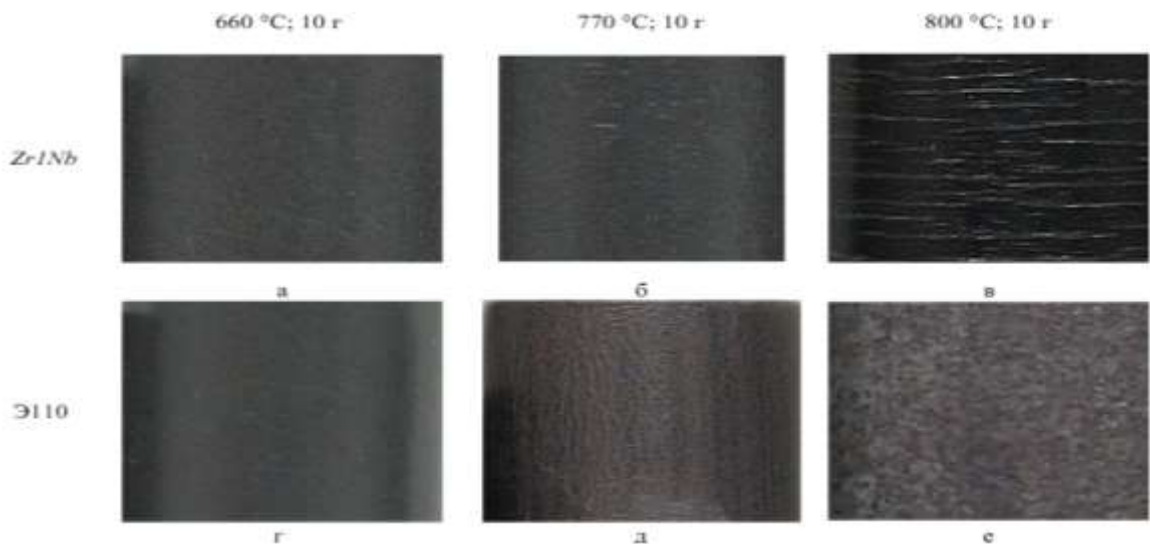


Рис. 10. Вид поверхні оболонок ТВЕЛів за перерізом труб після корозійних випробувань при 660, 770, 800°C.

Розрахункові значення товщини плівок визначались виходячи з табличних значень щільності двоокису цирконію, яка при кімнатній температурі 5,68 г/см³.

Можна побачити, що після витримки при температурах 500 і 600 С оксидні шари суцільні, а при температурах 660 і 770 явно виражені тріщини.

Більш детальні дослідження структури оксидних плівок вивили значну нерівномірність їх товщини після випробувань за всіх температур (рис. 11).

Виходячи з даних зважування зразків при температурі 800°C робимо висновок, що більш високий сумарний приріст спостерігались на сплавах E110, порівняно зі зразками Zr1Nb.

Аналіз кривих в області температур показав, що кінетика окислення визначається закономірністю, близькою до параболічної, яку можна представити в вигляді формули:

$$(\Delta m/s)^n = Kt + A$$

де $(\Delta m/s)^n$ – збільшення маси;

t – час окислення;

K – константа окислення;

A – константа, що збільшує відхилення від закономірності в початковий період процесу окислення;

n- показник ступеню рівняння, який дорівнює «2» у випадку параболічного окислення.

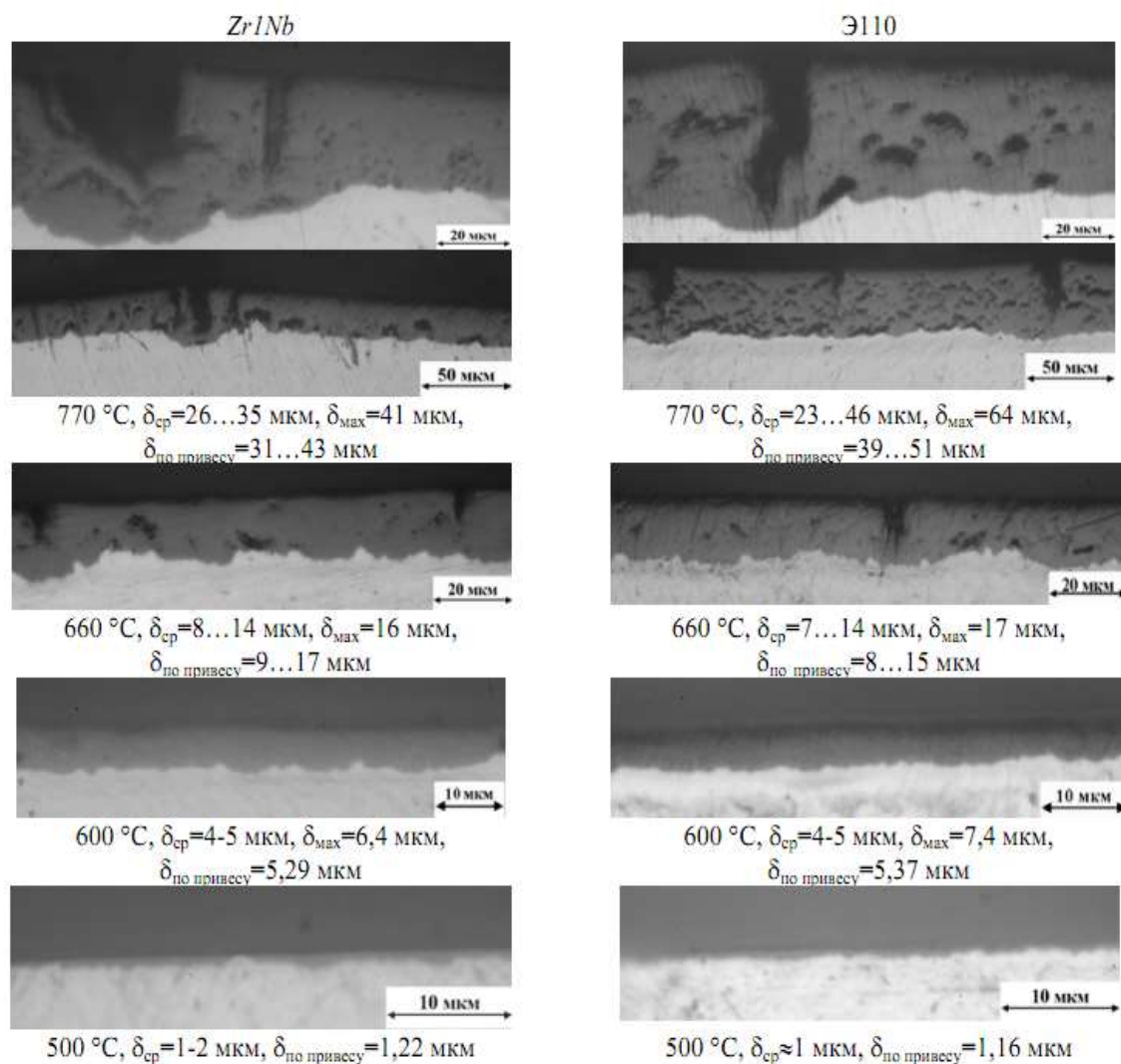


Рис. 11. Оксидні плівки і кордон «оксид – метал» на зразках сплавів Zr1Nb I E100, окислених в водяному парі за температури 500 – 770°C і тиску 0,1 МПа протягом 10 годин.

Також була визначена енергія активації процесу окислення зразків в парі при температурах 600, 660, 770, 800°C на протязі 10 год. Енергія активації була визначена із графіка залежності логарифму константи окислення від оберненої температури для обох досліджуваних матеріалів.

Логарифмічні графіки які описуються лінійною залежністю, а кути нахилу ліній для процесів окислення досліджуваних зразків майже співпадають. З графіків були отримані залежності, які описуються наступними рівняннями: $\ln K_{Zr1Nb} = -161741x + 28,611$ (для Zr1Nb)
 $\ln_{\Theta 110} = -161406x + 28,51$ (для $\Theta 110$),
де $x = 1/RT$.

Обчислені значення енергії активації для інтервалу температур 600-700 С ,які склали 38,6 ккал/моль для сплаву цирконію і 38,4 ккал/моль для E110. Більш детальні дослідження структури плівок виявили значну нерівномірність товщини оксидних плівок після випробувань при інших температурах (рис.11).

Уважно придивившись, можемо помітити місця з більш глибоким проникненням оксиду в глибину оболонки і місця з меншим шаром, які можуть знаходитись поруч.

З огляду на нерівномірність товщини оксидних плівок і утворення тріщин в оксидах, важко очікувати збігу розрахункових і фактичних значень оксидних плівок. Цим ми пояснюємо деякі розбіжності в конкретних значеннях температур 660, 700 і 800°C. За більш низьких температур (500 і 600 С) розбіжність незначна.

Також досліджували механічні властивості на кільцевих зразках. Як видно на таблиці 1 даних, механічні властивості після корозійних випробувань за температур 400, 500 і 600 С практично не змінилися. Після витримки при 660 С, а особливо при 770 С відносно подовження при розриві так і межа міцності почала зменшуватись. Після 10-ти годинної витримки при 770 С міцність і пластичність зразків значно зменшилась. Ці дані представлені на графіках рис. 12.

На графіках одразу помітно, що значення мікроміцності змінилось після випробувань на протязі 10 годин, а потім не значне підвищення з постом температури до 770 С.

Визначена мікротвердість сплавів після окислення в парах води

Матеріал зразків	Мікротвердість					
	До корозійних випробувань	Після корозійних випробувань протягом 10 годин за температур				
		400°C	500°C	600°C	660°C	770°C
Zr1Nb	1850±50	1800±102	1890±91	2045±50	2080±50	2140±50
E110	1330±50	1340±47	1306±69	1250±40	1240±47	1890±40

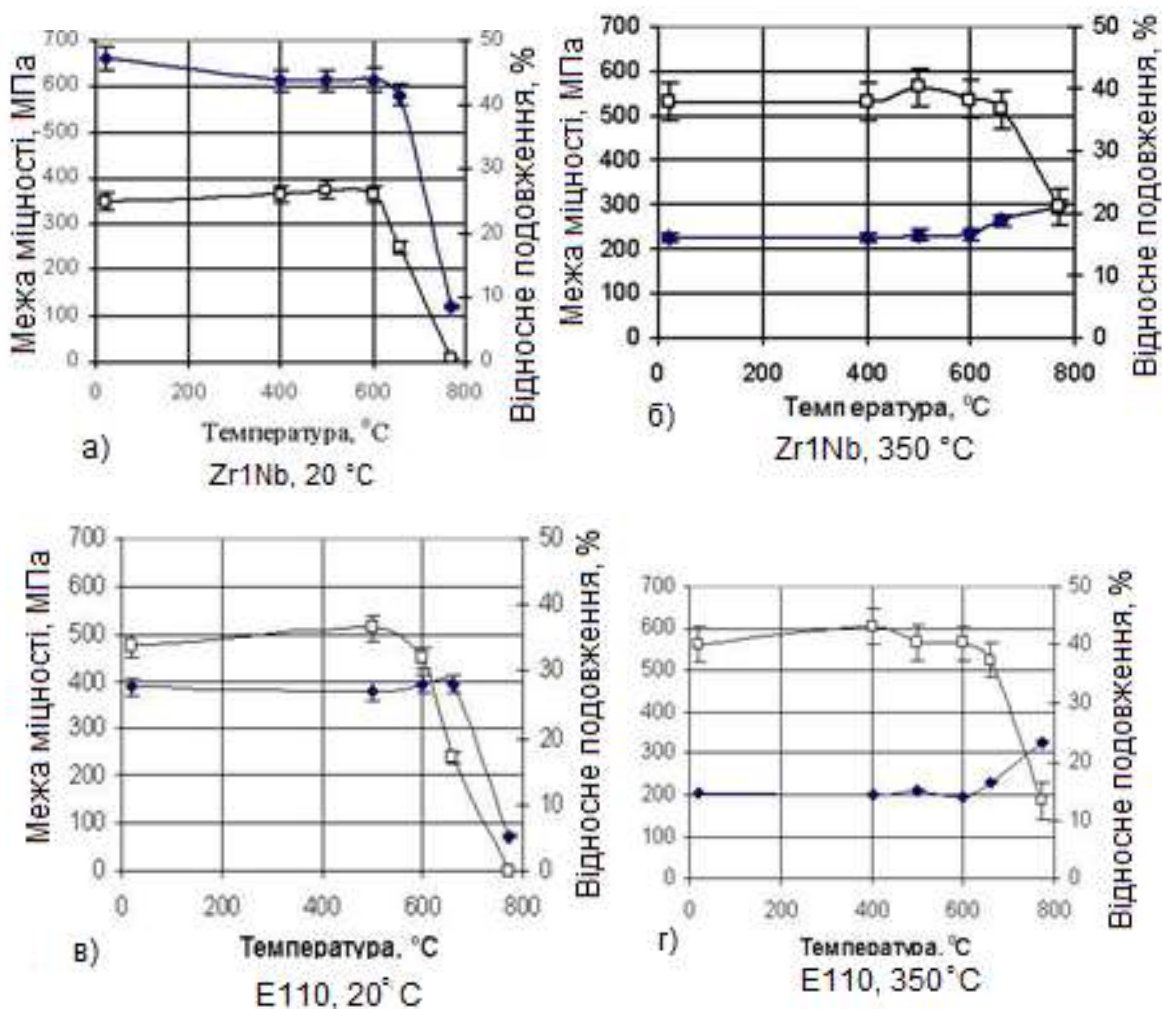


Рис.12. Залежність межі міцності σ_B (◆) і відносного подовження δ (□) зразків труб із Zr1Nb (а, б) і сплаву E110 (в, г) від температури окислення в водній парі (в інтервалі 400-700°C) протягом 10 годин. Механічні випробування проведені на повітрі при 20°C(а, в) і при 350°C(б, г).

Під час проведення дослідів корозії труб зі сплаву Zr1Nb і E110 в атмосфері водяного пару і в області температур 300 – 800°C було показано, що

кінетика окислення визначається параболічним або кубічним законами окислення. Оксидні плівки при окислення протягом 10 год при температурах до 600°C зберігають гарні захисні властивості в той час, як при збільшенні температури помічаємо їх зниження, відбувається потріскування плівок на поверхневих шарах. Механічні властивості труб після корозії в пару протягом 10 годин при температурі 400-600°C зберігаються на рівні, який приблизно дорівнює початковому, а після витримки на температурі 660°C міцність зберігається, а пластичність зменшується. При окисленні сплавів при температурі 770°C протягом 10 годин відносно подовження у обох зразків дорівнює «0». Після дослідження обох труб виготовлених з сплавів можна зробити висновок, що корозійній стійкості, механічним властивостям і структурному стану вони майже не відрізняються один від одного.

Роботи по вивченню кінетики корозії труб зі сплавів Zr1Nb і E110 були розділені на два етапи. Перший етап - дослідження кінетики корозії труб із сплавів Zr1Nb і E100 протягом часу до 240 секунд нагріву [5].

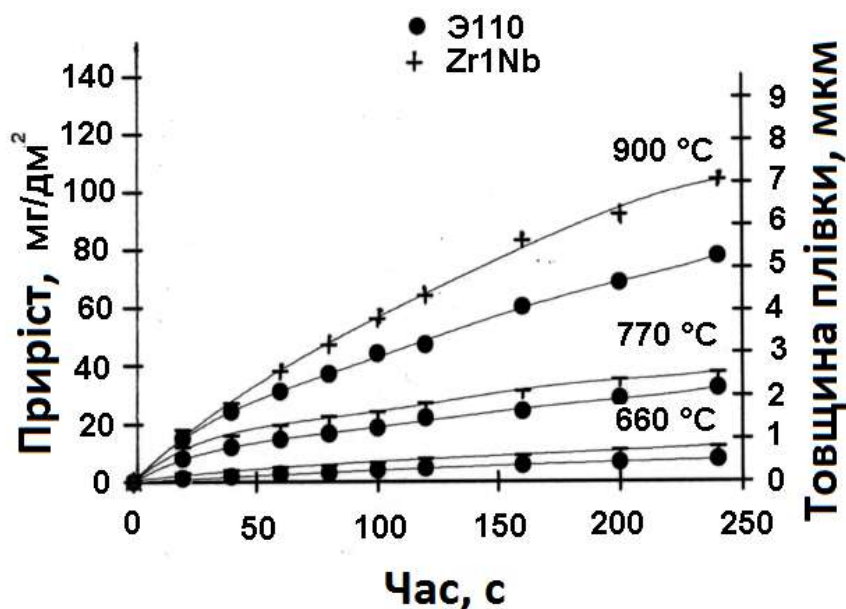


Рис. 13. Залежності приростів і товщини оксидних плівок від часу при корозії протягом 240 с зразків труб зі сплавів Zr1Nb і E110 при температурах 660, 770 і 900°C

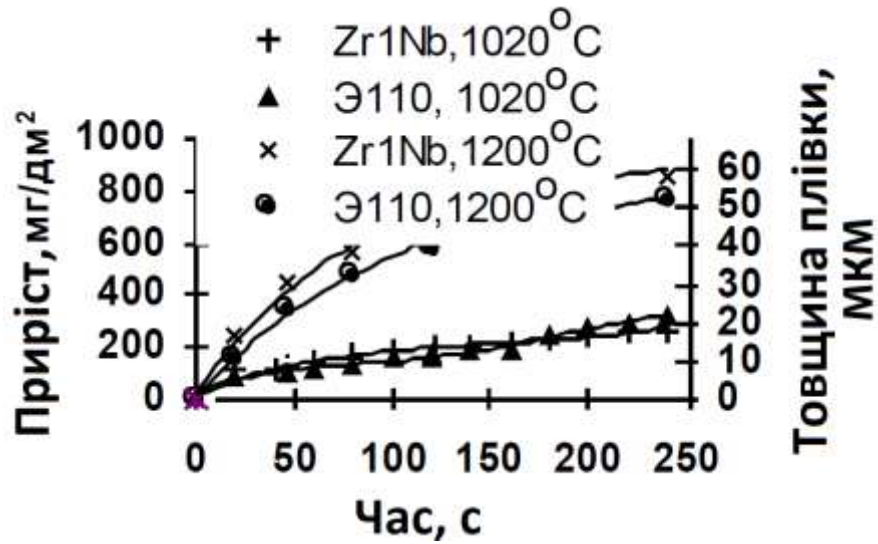


Рис. 14. Те ж, що і на рис. 2, але при температурах 1020 і 1200°C

Випробування при більш тривалому часу витримки, які дозволяють більш повно оцінити корозійну стійкість оболонок ТВЕЛів і оцінити час до зниження захисних характеристик оболонок показані на рис. 15. [6].

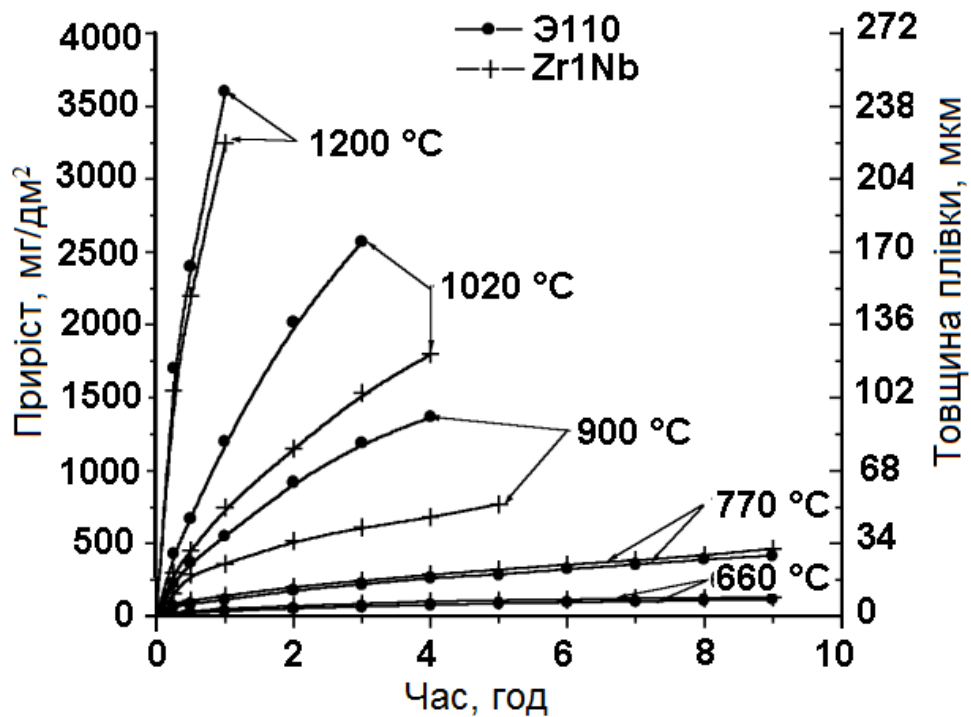


Рис. 15. Кінетика корозії матеріалу труб із сплавів Zr1Nb і E110 за витримки в інтервалі підвищених температур від 660 до 1200°C протягом 1 – 10 годин.

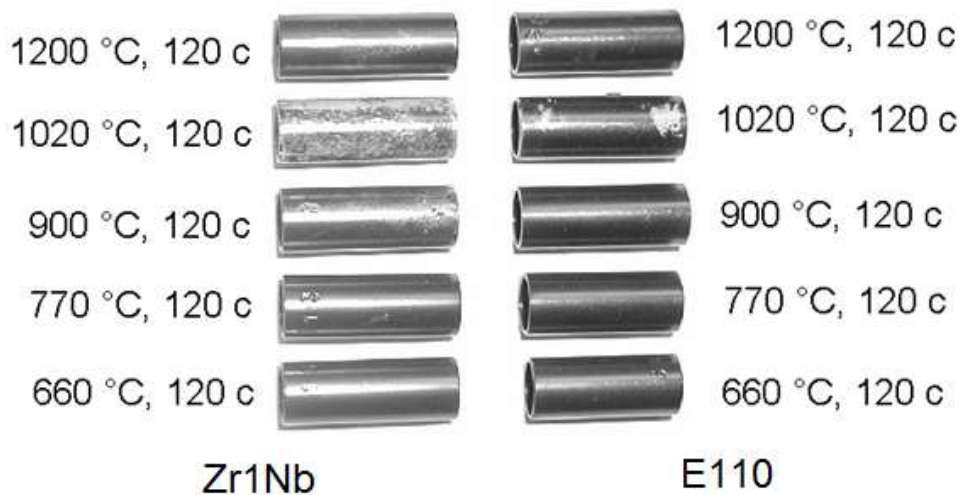


Рис. 16. Форма зразків труб їх сплавів Zr1Nb і E110 після витримки в середовищі водяної пари при зазначених температурах протягом 120 с.

Проаналізувавши фактори, які впливають на поведінку сплаву Zr1Nb і умови, в яких проводились випробування сплаву в порівнянні зі штатним сплавом E110 можемо зробити висновки:

- 1) Уран – 235 є ізотопом, який при необхідних умовах під час поділу вивільняє велику кількість енергії.
- 2) В атомному реакторі за тиску 16 МПа вода знаходиться в рідкому стану, а при 6,4 МПа – у рідкому.
- 3) Треба жорстко контролювати температурний режим в атомному реакторі, оскільки за температури 350°C приріст складає близько 40 мг/дм², а при 400°C – 240 мг/дм². Це призведе до значного скорочення робочого ресурсу ТВЕЛУ.
- 4) Кислотність рН необхідно тримати на рівні 7±0,2, оскільки в таких межах ТВЕЛІ зі сплавів цирконію
- 5) Доведено, що при температурах більш ніж 400°C ТВЕЛІ зі сплавів цирконію відчутно втрачають свої механічні властивості і мають великий приріст оксидної плівки – сильно кородують.

РОЗДІЛ 2.

ОБГРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ СПЛАВІВ Zr-1%Nb В ЯКОСТІ КОНСТРУКЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА АЕС

2.1. Механізм зовнішньої і внутрішньої корозії ТВЕЛів

Зовнішня рівномірна або фронтальна корозія. Одним із перших питань, яке розглядаються конструкторами чи технологами при розробці ТВЕЛів, це питання, що стосується корозійної стійкості матеріалів і тепловиділяючих збірок в робочому середовищі [9].

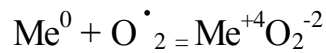
Цирконій завдяки своєму низькому перерізу захоплення теплових нейтронів і іншим властивостям є чудовим конструкційним матеріалом для атомної техніки. Однак він має і недоліки. Один із них – його висока хімічна активність при взаємодії з іншими елементами. Він легко вступає в реакцію з киснем, азотом, воднем, водою з галогенами – фтором, хлором, йодом, а також цезієм, телуrom і іншими елементами, які можуть накопичуватися всередині ТВЕЛів.

По корозійній стійкості і механічним властивостям в чистому вигляді він не задовольняє вимоги як конструкційний матеріал твелів. Тому стало питання про створення сплаву, який би не мав цього недоліку. Одним із таких сплавів і став сплав Zr1Nb – циркалой.

Процес зовнішньої корозії (зі сторони потоку теплоносія) корозії може супроводжуватися не тільки рівномірним ростом оксидної плівки, а й утворенням локальних джерел прискореної корозії (нодулярної).

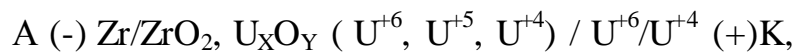
Внутрішня корозія

Активний кисень, який утворюється після радіолізу дифундує на внутрішню стінку ТВЕЛу через стінку і в умовах високих температур кисень окислює метал (цирконій).



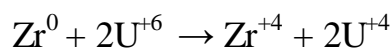
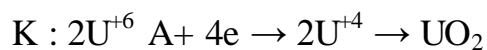
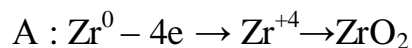
Внаслідок цього утворюється ZrO_2 - оксидна плівка, товщина якої приблизно 6 – 10 мкм. Цей примітивний механізм має право на розгляд, оскільки кисень після радіолізу води володіє великою активністю. Він має малий період життя, але активність його настільки велика, що цього часу буде досить, щоб проникнути через кристалографічну структуру цирконію.

На підставі аналізу хімічного стану компонентів ТВЕЛУ (UO , UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , U_2O_5), висловлено уявлення про можливості утворення на внутрішній стінці ТВЕЛів (Zr - сплави) корозійного короткозамкнутого гальванічного елемента, електрохімічний ланцюг якого має такий вигляд:



при цьому протікає твердофазна реакція між оксидами U(6) і Zr^0 .

Напівреакції на електродах можуть бути записані таким чином, за умови, що $E_{\text{Zr}^0/\text{Zr}^{+4}}^0 \ll E_{\text{U}^{+6}/\text{U}^{+4}}^0$



Ймовірна струмоутворююча первинна реакція короткозамкнутого корозійного гальванічного елемента.

В результаті запропонованої гіпотези про можливі взаємодії між оксидами Урана і Цирконію утворюється подвійні або потрійні змішані оксидні сполуки різного типу, наприклад $n\text{ZrO}_2$, $m\text{UO}_2$ і тд.

Отже, із внутрішньої сторони, там де контактує таблетка ядерного палива, в місцях, де проник кисень, відбулось окислення. Потенціал всієї внутрішньої поверхні став відрізнятись, оскільки цілком реально, що в деяких місцях могло не вистачити кисню для окиснення цирконію. В цих умовах виникає ЕРС

внутрішнього термоелементу, який викликає подальший корозійний процес. Все це відбувається в твердофазовому вигляді.

Плівки ZrO_2 на внутрішній оболонці твелу не погіршують його працездатність, і навіть можуть надати сприятливу захисну дію від продуктів розподілу палива. В умовах зміни потужності, зміни температурного режиму, зменшення пластичності поверхневі шарів, насичення киснем може мати негативні наслідки для стійкості оболонок твелів. Однак це питання потребує подальшого дослідження.

З урахуванням вищесказаного, конструкційні матеріали ядерних реакторів повинні мати: високу механічну міцність, фізико-хімічний захист від корозії, яка забезпечує мінімальну дифузю O_2 основного обладнання реактора, а також АЕС в цілому.

2.2. Вплив корозії на техніко-експлуатаційний режим і робочий ресурс ТВЕЛів

Корозія під впливом має великий вплив на матеріали ТВЕЛів. Досвід експлуатації енергетичних реакторів показує, що розтріскування, яке починається на внутрішній стінці цирконієвих оболонок ТВЕЛів, можуть призвести до руйнування ТВЕЛів в реакторах, що в свою чергу може призвести до руйнування всього реактора, що потягне за собою аварію світового масштабу [11]. Тому у роботі запропоновано схему механізму руйнування Zr сплавів ТВЕЛів із внутрішньої сторони. Ця пропозиція значно підвищує можливу корозію внутрішньої поверхні ТВЕЛів, а отже значно знижує ступінь виникнення аварійної ситуації на реакторі.

РОЗДІЛ 3.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА СПЛАВ $Zr_{10}Nb_{90}$ І E110 В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА КОНСТРУКЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ

3.1. Вплив температури по висоті ТВЕЛУ

Корозія ТВЕЛУ залежить від температури, в якому вона відбувається. Оскільки температура по висоті ТВЕЛУ різна, то актуальність цього питання досить висока [3].

Оскільки в першому контурі температура теплоносія (води) дорівнює 320°C до парогенератора і 280 на вході в реактор і ці температури не є критичними для цирконієвих сплавів, то можемо взяти середню температуру 300°C .

3.2. Вплив хімічного складу теплоносія, наявності O_2 в теплоносії, тиску

На корозію цирконію впливають компоненти теплоносія, які вводять для регулювання водно – хімічного режиму, і хімічні елементи і сполуки, які утворюються в теплоносії в результаті протікання хімічних процесів і радіолізу.

З метою зниження корозії теплоносій час від часу фільтрують [2].

Внаслідок радіолізу утворюється активний кисень, який на корозію впливає наступним чином. Цирконій взаємодіє з киснем і утворюється оксидна плівка $Zr\text{O}_2$, яка захищає ТВЕЛ від подальшої корозії. Але з часом плівка втрачає свої властивості, осипається – це призводить до погіршення механічних властивостей ТВЕЛУ.

Міжкристалітна корозія є більш небезпечним видом корозійного пошкодження. Корозія розвивається по кордонам кристалів у вигляді тріщин, інтенсивний розвиток яких може призвести до руйнування металоконструкції.

Дуже часто під впливом міжкристалічної корозії руйнуються зварні з'єднання [10].

Розвиток міжкристалічної корозії протікає з деяким прискоренням: в першому періоді руйнування металу проходить повільніше, потім швидкість руйнування підвищується і може прийняти катастрофічний характер. Через те, що корозія протікає в напружених ділянках металу, її прийнято називати корозією під напругою.

Корозія цирконієвих сплавів проявляється в вигляді утворення на його поверхні двоокису цирконію чорного, сірого і білого кольору з різноманітними захисними властивостями. При корозії під напругою в якості критерію приймається збільшення маси металу за рахунок кисню, який входить в склад оксидної плівки.

Підвищення температури середовища вище 350°C призводить до утворення рихлої плівки, яка осипається.

Стрижень тепловідляючого елемента ядерного реактора (твела) збирається з таблеток оксиду урану. Ядерне паливо укладено в захисну оболонку з цирконієвого сплаву - матеріалу, слабо поглинає теплові нейтрони [11]. Між паливним стрижнем і оболонкою є зазор – тонкий газовий прошарок, заповнений хімічно нейтральним і високо теплопровідні гелієм (рис. 18.). Потужність внутрішніх джерел теплоти в твелах досягає 109 Вт / м . Необхідно забезпечити ефективне охолодження, щоб рівень температур був прийнятним для наявних матеріалів. Коефіцієнт тепловіддачі становить приблизно $30000 \text{ Вт / (м}^2 \text{ }^{\circ}\text{C)}$. Для оксиду урану, що відноситься до типу керамічного ядерного палива, температура може бути дуже високою, оскільки температура плавлення UO_2 становить 2800°C . Однак допустима температура цирконієвих оболонок набагато нижче – до 400°C . Якщо ця межа перевищена, то в контакт з водою швидко розвивається руйнівна корозія.

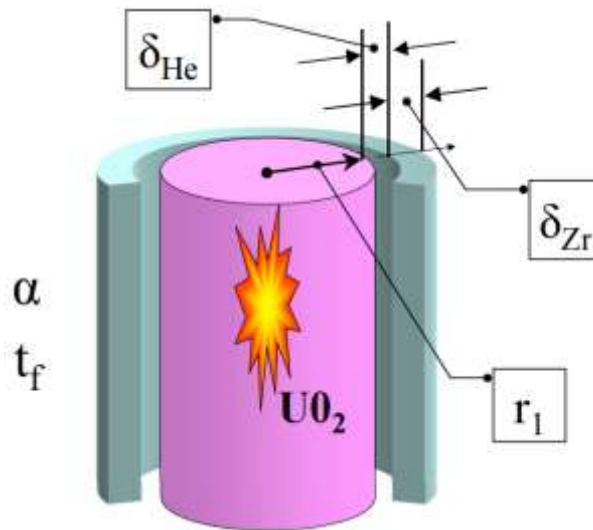


Рис. 18. Структура ТВЕЛУ

Теплопередача через одношарову стінку розраховується за наступними виразами:

$$q = \alpha_1(t_{ж1} - t_{c1});$$

$$q = \frac{\lambda}{\delta} \times (t_{c1} - t_{c2});$$

$$q = \alpha_2 \times (t_{c2} - t_{ж2}).$$

Де λ - коефіцієнт теплопровідності; δ - товщина стінки; $t_{ж1}$ - зовнішня температура; $t_{ж2}$ - внутрішня температура; t_{c1} і t_{c2} - температура поверхні стінки; α_1 і α_2 - коефіцієнт тепловіддачі на гарячій і холодній стінці відповідно.

ВИСНОВКИ

1. Проведений фізико-хімічний аналіз радіаційного урану – 238 і можливий вплив його розпаду на корозійний стан сплавів цирконію.
2. Установлені критичні зони експлуатації ядерно-паливного циклу в атомному реакторі які можуть привести до надзвичайних подій. Це області експлуатації ТВЕЛів і «корозійні явища» і транспортні магістралі до парогенератора і назад, а також магістралі пару до турбогенератора і назад.
3. Показано, що небезпечним фактором виникнення аварії є корозія сплавів цирконію із якого виготовляють ТВЕЛи. Термодинамічно обґрунтовано явище корозії ТВЕЛу на внутрішній стінці.
4. Розраховано, що корозія на внутрішній стінці ТВЕЛа може гальмувати передачу теплової енергії теплоносію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Безопасность сухого хранения отработавшего ядерного топлива / [Рудичев В.Г., Алёхина С.В., Голощاپов В.Н. и др.]; под. общ. ред. акад. НАН Украины Ю.М. Мацевитого, чл-корр. НАН Украины И.И. Залобовского. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2013 – 200 с.
2. Энергия тысячи сердец: Южно-Украинская атомная электростанция: История строительства и эксплуатации/ Авт.-сост. А.А. Пелюх, - К.: Столица, - 2007. – Т.3. -208с.
3. Состояние отработанных оболочек ТВЭЛов ВВЭР / Е.Г. Бек, А.В. Иванов, А.К. Панюшкин, В.С. Поленок, М.В. Полозов, В.В. Рожков, А.В. Смирнов, В.П. Смирнов - Новосибирск, 1999. – 66 с.
4. Петельгузов И.А. Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава $Zr+1\%Nb$ в воде при температуре 350 °С и в паре при температурах 400 и 500 °С / Петельгузов И.А. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 88 – 94 – (Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).
5. Петельгузов И.А. Кинетика и механизм коррозии сплава $Zr1Nb$ при нагреве в парах воды в области температур 600...1200 °С / Петельгузов И.А. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 97 – 103 – (Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).
6. Петельгузов И.А. Кинетика и механизм коррозии сплава $Zr1Nb$ при нагреве в парах воды в области температур 600...1200 °С / Петельгузов И.А. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 97 – 103 – (Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).
7. Изучение коррозионной стойкости образцов лент из кальциетермического сплава $Zr1Nb$ с содержанием кислорода до 0,1 мас. % / [Ажажа В.М., Вьюгов

П.Н., Петельгузов И.А. и др.]. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 40 – 45 – (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»).

8. Исследование свойств труб из Э110 и Zr1Nb после окисления в парах воды в области температур 300...800 °С / [Петельгузов И.А., Ищенко Н.И., Слабоспицкая Е.А и др.]. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 85 - 92 – (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»)

9. Исследование влияния ВХР на коррозионные процессы на материалах активной зоны реакторов ВВЭР / [Красноруцкий В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М. и др.]. – К. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2010. с 58 – 66 – (Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).

10. Коррозионные экспрессные и длительные испытания твэльных труб из сплава Zr1Nb (0,1%) / [Красноруцкий В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М. и др.]. – К. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2010. с 42 – 47 (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»).

11. Крипицкий В.Г., Березина И.Г. Моделирование коррозионного поведения циркониевых сплавов в условиях эксплуатации АЭС с реакторами ВВЭР : / Крипицкий В.Г., Березина И.Г. – С-П. : ОАО "Головной институт "ВНИПИЭТ".