

длительность незначительны и поэтому в данном случае не будут наблюдаться сколько-нибудь значительные деформации (рис. 4). Что касается первого пути распространения аварии, то поскольку время «жизни» пузыря $(5-8)10^{-3}$ с, а время существования пленки натрия на поверхности твэлов для параметров реактора БН-600 0,2—0,3 с, то высыхание пленки и расплавление твэлов, попавших в зону пузыря, не произойдет.

Поступила в Редакцию 4/V 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Judd A. «Trans. Amer. Nucl. Soc.», 1970, v. 13, N 1, p. 369.

2. Padilla A. Ibid., p. 375.
 3. Cho D. e.a. Ibid., N 2, p. 659.
 4. Cho D. e.a. «Trans. Amer. Nucl. Soc.», 1971, v. 14, N 1, p. 290.
 5. Cronenberg A. e.a. «Nucl. Sci. and Engng», 1973, v. 50, N 1, p. 53.
 6. Caldarola L. «Nucl. Engng and Design», 1972, N 22, p. 175.
 7. Witte L. «Trans. ASME», 1968, ser. C, v.90, v. 1, p. 9.
 8. Farahat M. [4], p. 236.
 9. Armstrong D. e.a. [3], p. 660.
 10. Marchaterre Y. e.a. In: Proc. Symp. IAEA «Engng of Fast Reactors for Safe and Reliable Operation». Karlsruhe, 9—13 Oct., 1972.

УДК 621.039.53

Оценка коррозии циркониевых сплавов в условиях эксплуатации

ГЕРАСИМОВ В. В., ГРОМОВА А. И., ДЕНИСОВ В. Г.

В современной ядерной энергетике в качестве материалов активной зоны широко распространены циркониевые сплавы. Отечественное реакторостроение в основном использует сплавы, легированные ниобием. Наиболее полное исследование данных сплавов в статических условиях было проведено А. А. Киселевым и др. [1].

В условиях эксплуатации материалы активной зоны подвержены воздействию теплоносителя определенного химического состава и температуры, теплового потока и облучения. Многообразие этих факторов требует применения расчетных методов для оценки коррозионной стойкости сплава для какого-либо конкретного случая.

Известно, что окисление циркония и его сплавов происходит путем диффузии анионов кислорода через окисную пленку. Защитная окисная пленка, образующая в процессе коррозии, подвержена утонению вследствие растворения кислорода в металле и выноса продуктов коррозии в воду. Растворение кислорода в металле оказывает существенное влияние на кинетику коррозии циркония и его сплавов при температуре выше 400—450°C.

Учитывая определяющую роль диффузии в процессе коррозии, растворение кислорода в металле и вынос продуктов коррозии в воду, можно составить дифференциальное уравне-

ние

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{K}{W - W_p - S\tau} + K_L, \quad (1)$$

где K — параболическая константа скорости коррозии, $(\text{мг}/\text{дм}^2) \cdot \text{ч}^{-1}$; K_L — линейная константа, учитывающая коррозию по поверхностным дефектам, $(\text{мг}/\text{дм}^2) \cdot \text{ч}^{-1}$; W — привес образца с учетом массы кислорода, перешедшей в воду с продуктами коррозии, $\text{мг}/\text{дм}^2$; W_p — количество кислорода, растворенного в металле, $\text{мг}/\text{дм}^2$; S — скорость выноса кислорода с продуктами коррозии циркония в воду, $\text{мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$; τ — время, ч.

Это уравнение не описывает коррозии по кубическому закону, который для сплавов циркония с ниобием имеет место только в начальный момент окисления [1].

Первое слагаемое уравнения (1) количественно описывает процесс переноса кислорода

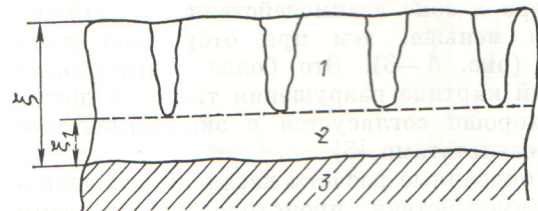


Рис. 1. Строение окисной пленки сплава Zr + 1% Nb: 1 — окисная пленка; 2 — барьерный слой; 3 — металл

через всю толщину защитной пленки ξ , второе слагаемое может рассматриваться как количественное описание процесса переноса кислорода по так называемому «короткому пути». Схематически этот процесс представлен на рис. 1. Часть пленки в процессе окисления металла может образовывать на некоторой толщине ε_1 своеобразный барьерный слой [2], который является достаточно совершенным, т. е. имеет незначительное число дефектов. Слой пленки толщиной выше ξ_1 по ряду причин имеет несовершенное строение, т. е. является пористым. Поэтому диффузия анионов кислорода через тонкую защитную пленку может выступать как линейная составляющая процесса коррозии при условии, что толщина барьерного слоя значительно не изменяется. Диффузия анионов кислорода через всю толщину пленки продуктов коррозии ξ во времени будет проявляться как параболическая составляющая уравнения (1).

Справедливость уравнения (1) может быть показана на примере коррозии сплава $Zr + 1\% Nb$, для которой были получены [1] эмпирические уравнения типа

$$W = a\tau^n \quad (2)$$

для ряда температур. Необходимо найти значения констант K и K_L , а также энергию активации Q . В том случае, когда коррозия сплава протекает по параболическому закону, т. е. $n = 0,5$, и выносом продуктов коррозии в воду можно пренебречь, легко показать, что параболическая константа с учетом растворения кислорода в металле определяется уравнением

$$K = \frac{a[a - 2(C_N - C_0) \sqrt{D/\pi}]}{2} \quad (3)$$

где a — постоянная в уравнении коррозии $W = a\tau^{1/2}$; C_0 — исходная концентрация кислорода в металле; C_N — концентрация насыщенного твердого раствора кислорода в металле; D — коэффициент диффузии кислорода в металле.

Количество растворенного в металле кислорода вычисляется по формуле

$$W_p = 2(C_N - C) \sqrt{(D\tau)/\pi} \quad (4)$$

Из-за отсутствия экспериментальных данных по диффузии кислорода в циркониевом сплаве $Zr + 1\% Nb$ использованы значения для нелегированного циркония [3]

$$D = 9,4 \exp\left(-\frac{51780}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с}.$$

Когда коррозия сплава протекает по параболическому закону [4], т. е. n из уравнения (2)

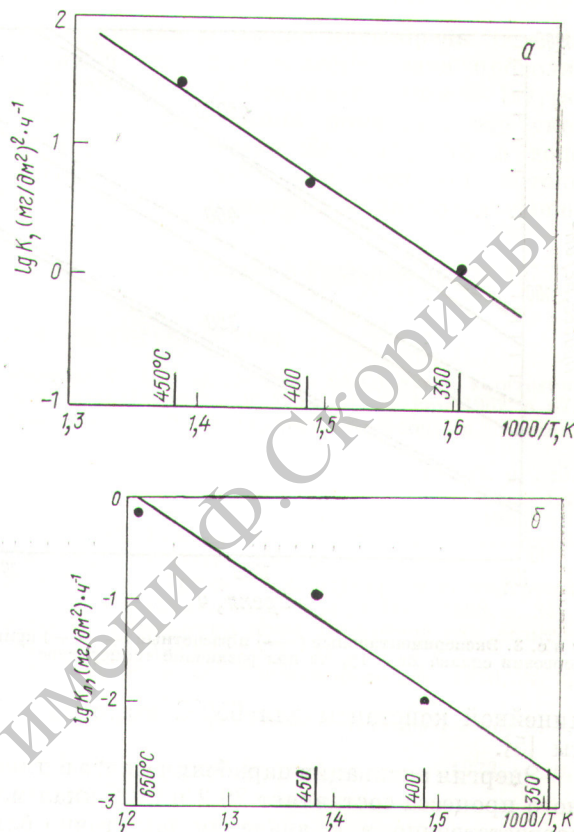


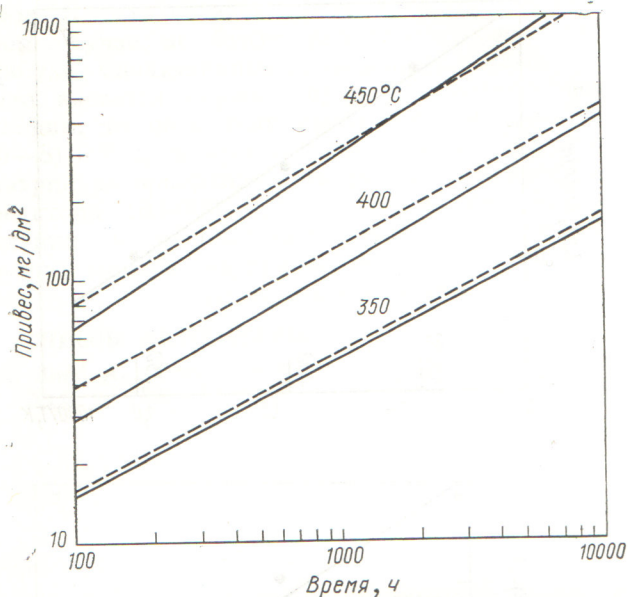
Рис. 2. Зависимость параболической (а) и линейной (б) констант скорости коррозии от обратной температуры для сплава $Zr + 1\% Nb$

больше 0,5, параболическая и линейная константы скорости коррозии могут быть определены путем решения системы

$$\left. \begin{aligned} \frac{dW}{d\tau} \Big|_{\tau_1} &= \\ &= \frac{K}{W_1 - 2(C_N - C_0) \sqrt{(D\tau_1)/\pi} - S\tau_1} + K_L; \\ \frac{dW}{d\tau} \Big|_{\tau_2} &= \\ &= \frac{K}{W_2 - 2(C_N - C_0) \sqrt{(D\tau_2)/\pi} - S\tau_2} + K_L. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Значения $\frac{dW}{d\tau} \Big|_{\tau_1}$, $\frac{dW}{d\tau} \Big|_{\tau_2}$, W_1 и W_2 могут быть найдены из эмпирических уравнений (2), полученных для нескольких температур. Значение S для автоклавных условий может быть принято равным нулю.

На рис. 2 показана зависимость логарифма параболической и линейной констант скорости коррозии от обратной температуры. Значение



Р и с. 3. Экспериментальные (—) и расчетные (---) кривые коррозии сплава Zr + 1% Nb при различной температуре

линейной константы для 650°C взято из работы [5].

Энергия активации параболического и линейного процесса составляет 29,2 и 30,5 ккал/моль соответственно, т. е. значения достаточно близки. Это подтверждает ранее высказанную мысль о том, что параболическая и линейная составляющие уравнения (1) описывают процессы переноса анионов кислорода через окисную пленку.

Используя полученные значения линейной константы скорости коррозии, можно вычислить толщину барьерного слоя ξ_1 для сплава Zr + 1% Nb в интервале температуры 400—450°C. Если поверхность, занятая дефектами, не превышает 1% [6] всей площади образца, то толщина барьерного слоя близка к 0,2 мкм, что соответствует привесу в 3,5 мг/дм².

Экспериментальные и расчетные кривые (рис. 3) удовлетворительно согласуются с учетом разброса экспериментальных точек [1]. Распределение концентрации кислорода в металле рассчитывалось по уравнению

$$\frac{C(x) - C_0}{C_n - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \quad (6)$$

При 350, 400 и 450°C глубина диффузионной зоны составляет 5—10; 10—15 (за 10 тыс. ч) и 20—25 мкм (за 5 тыс. ч) соответственно.

Коррозия циркониевых сплавов в условиях теплового потока протекает интенсивнее, чем

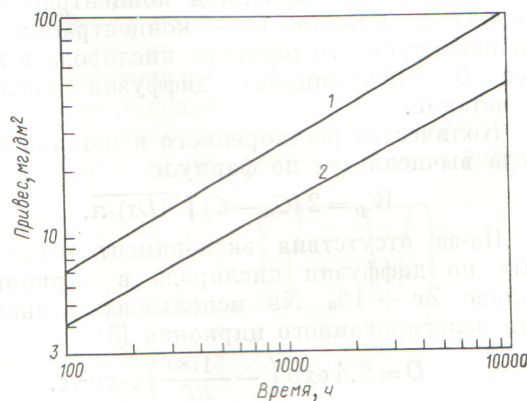
без теплового потока [7]. Это объясняется тем, что наряду с влиянием перепада температуры около теплопередающей поверхности непрерывно повышается температура защитной пленки и самого металла вследствие высокого термического сопротивления продуктов коррозии циркония. Рост температуры происходит до тех пор, пока на поверхности образца не образуется пленка постоянной толщины, т. е. установится динамическое равновесие между коррозией и выносом продуктов коррозии в воду, а также растворением кислорода пленки в металле.

Повышение температуры окисла приводит к росту значений констант скорости коррозии K и K_d . При увеличении температуры металла растет коэффициент диффузии кислорода в цирконии и увеличивается W_p . Скорость выноса продуктов коррозии S зависит от температуры границы раздела окисл — среда [8].

Значения K , K_d и D могут быть найдены из уравнений Аррениуса. Значение температуры, входящее в каждое из этих уравнений, может быть определено из уравнения теплопроводности. Так как толщина окисной пленки намного меньше диаметра оболочки твэла, может быть использовано уравнение теплопроводности для плоской стенки

$$T = T_0 + q \left(\frac{\xi}{\lambda_{ок}} + \frac{\delta(\tau)}{\lambda_{отл}} \right), \quad (7)$$

где T — температура границы металл — окисл и окисл — среда, K ; q — тепловой поток, ккал/(м²·ч); $\lambda_{ок}$, $\lambda_{отл}$ — коэффициенты теплопроводности окисного слоя и отложений, ккал/(м·ч·град); ξ ; $\delta(\tau)$ — толщина окисного



Р и с. 4. Расчетные кривые коррозии сплава Zr + 1% Nb при тепловом потоке (1) и без него (2)

слоя и отложений, м.

$$\xi = (W - W_p - S\tau) \frac{M_{\text{ок}}}{M_{\text{ор}}}, \quad (8)$$

где $M_{\text{ок}}$ и ρ — относительная молекулярная масса и плотность окисла; M_0 — масса кислорода, приходящаяся на одну молекулу окисла.

Зависимости (8) и (7), а также уравнения Аррениуса для K , K_d и D позволяют решить уравнение (1) с учетом влияния теплового потока. В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость скорости коррозии циркониевого сплава Zr + 1% Nb в воде при 285 °С, отражающая влияние теплового потока $1 \cdot 10^6$ ккал/(м²·ч). Скорость выноса продуктов коррозии принималась 0,00234 мг/(дм²·ч) [8]. При оценке влияния теплового потока учитывалось образование отложений на теплопередающей поверхности. Это объясняется тем, что теплопроводность этих, как правило, железокислых отложений приближается к теплопроводности продуктов коррозии циркония [9, 10].

Так как уравнение (4) может быть получено только для постоянного коэффициента диффузии, а в реальном процессе коррозии при тепловом потоке D зависит от температуры, расчет по уравнению (1) необходимо вести для некоторого промежутка времени Δt , в течение кото-

рого изменением D можно пренебречь. Оценка коррозии в условиях теплопередачи проводилась на ЭВМ БЭСМ-6 методом Рунге — Кутты.

Таким образом, было показано, что скорость коррозии сплава Zr + 1% Nb в воде с температурой 285 °С при тепловом потоке $1 \cdot 10^6$ ккал/(м²·ч) примерно в два раза выше, чем без него.

Поступила в Редакцию 10/VII 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А. А. и др. In: Proc. IAEA Symp. «Corrosion of Reactor Materials». V. II. Salzburg, June 1962, p. 67.
2. Douglass D. The metallurgy of zirconium. Vienna, IAEA, 1974.
3. Pemsler J. «Electrochem. Soc.», 1958, v. 105, p. 345.
4. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1965.
5. Парфенов Б. Г. и др. Коррозия циркония и его сплавов. М., Атомиздат, 1967, с. 67.
6. Коке Б. В сб.: Труды III Международного конгресса по коррозии металлов. Т. 4. М., «Мир», 1968, с. 347.
7. Коэн П. Технология воды энергетических реакторов. М., Атомиздат, 1973.
8. Рябова Л. В. и др. «Теплоэнергетика», 1970, № 3, с. 57.
9. Рассохин Н. Г. и др. «Теплоэнергетика», 1973, № 9, с. 12.
10. Maki Hideo. «J. Nucl. Sci. and Technol.», 1973, v. 10, N 3, p. 170.

УДК 621.039.53

Влияние присутствия стали X18H10T на коррозионную стойкость циркониевых сплавов

КОНЬКОВ В. Ф., СИНЕВ А. Н., ХАЙКОВСКИЙ А. А.

Замечено, что при автоклавных испытаниях скорость коррозии некоторых циркониевых сплавов значительно выше, чем при той же температуре в чистых условиях: в кварцевой установке в потоке перегретого пара при атмосферном давлении. На скорость коррозии в автоклаве может оказать влияние наряду с другими факторами присутствие в среде компонентов нержавеющей стали. Это относится и к поведению циркониевых сплавов в реакторах. Хотя в [1] не наблюдалось усиления коррозии сплава циркалло-2, легированного в основном оловом, во время испытания в ампулах из нержавеющей стали, остается неясным, в какой мере его результаты могут быть распространены на другие сплавы циркония.

Методика экспериментов. Исследовались сплавы на основе циркония, легированные Nb,

Fe, Sn и Cu в различных сочетаниях (см. таблицу). Испытания проводились в двух группах идентичных ампул (микроавтоклавы) с рабочим объемом 6 см³. Отношение поверхности образцов к поверхности микроавтоклава составляло 1 : 5. Одна группа ампул была изготовлена из нержавеющей стали X18H10T, другая из сплава Zr + 1% Nb*. Испытания проводились в интервале температуры 300—450 °С в воде и водяном паре. Давление при 300 и 350 °С было равновесным, а при 400 и 450 °С составляло ~150 ат. Во избежание электрохимического эффекта внутренняя поверхность микроавтоклавы предварительно окислялась для создания изолирующей окисной пленки.

* Далее в тексте — стальные и циркониевые ампулы.