

Вероятность избежать резонансного поглощения в ^{238}U Таблица 4

| АЭС | Наличие воды в каналах | Эксперимент | Расчет |
|---------------------------------|--------------------------------|--|--------------------|
| Первая в мире (Обнинск) | С водой Без воды | $0,900 \pm 0,015$ | $0,892$ $0,866$ |
| Белооярская им. И. В. Курчатова | I блок С водой Без воды | $0,849 \pm 0,010$ $0,831 \pm 0,010$ | $0,848$ $0,828$ |
| | II блок С водой Без воды | $0,878 \pm 0,010$ $0,854 \pm 0,010$ | $0,874$ $0,847$ |
| Билибинская | С водой Без воды | $0,895 \pm 0,010$ $0,881 \pm 0,010$ | $0,902$ $0,882$ |

Экспериментальные значения получены путем активации марганцевых индикаторов в кадмиевых чехлах. Как показывают приведенные результаты, депрессия резонансных нейтронов составляет $\sim 10\%$ и слабо зависит от наличия воды в канале.

В заключение приведем данные о величине резонансного поглощения в уран-графитовых реакторах с трубчатыми твэлами (табл. 4).

Представленные данные получены для «холодного» состояния ($t = 20^\circ\text{C}$). Для АЭС в Обнинске они взяты из работы [9]; для Белооярской АЭС относятся к испарительным каналам первой загрузки, а для Билибинской характеризуют центральную часть активной зоны, где наряду с топливными каналами расположены каналы СУЗ.

Анализ изложенных результатов указывает на достаточно хорошую точность определения расчетным путем резонансного поглощения нейтронов в трубчатых твэлах.

Поступила в Редакцию 7/II 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохинцев Д. И., Доллежал Н. А., Красин А. К. «Атомная энергия», 1956, № 1, с. 10.
2. Доллежал Н. А. и др. «Атомная энергия», 1969, т. 27, с. 379.
3. Абрамов В. М. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 35, с. 299.
4. Hellstrand E. Reactor Physics in the Resonance and Thermal Regions. V. II. Cambridge, The MIT Press, 1966, p. 151.
5. Орлов В. В. «Атомная энергия», 1958, т. 4, с. 531.
6. Орлов В. В. и др. В сб.: Нейтронная физика. М., Госатомиздат, 1964, с. 116.
7. Егизаров М. Б., Дикарев В. С., Мадеев В. Г. В сб.: Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Засед. Отд. физ.-мат. наук. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 53.
8. Вейнберг А., Вигнер Е. Физическая теория ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Громова З. И. и др. «Атомная энергия», 1957, т. 2, с. 411.

Коррозионная стойкость конструкционных материалов в N_2O_4 и технология теплоносителя

СУХОТИН А. М., ЛАНТРАТОВА Н. Я., ТРУБНИКОВ В. П., АТРОШЕНКО Э. И.

УДК 620.193.2 : 621.039.5.001

В связи с применением N_2O_4 в качестве теплоносителя и рабочего тела атомно-энергетических установок была изучена коррозионная стойкость основных конструкционных материалов при эксплуатации этих установок.

При использовании кислородсодержащих окислителей, к которым относится N_2O_4 , характерна высокая коррозионная стойкость ряда металлических материалов за счет образования на их поверхности защитных окисных пленок. В этом отношении ближайшими аналогами N_2O_4 являются кислород и воздух. На рис. 1 представлена сравнительная харак-

теристика стойкости нержавеющей сталей в N_2O_4 и на воздухе [1, 2]. При температуре 600°C и давлении 50 ат в продуктах диссоциации содержится $39,4\% \text{ NO}$, $19,7\% \text{ O}_2$ и $40,9\% \text{ NO}_2$. Коррозионная стойкость сталей в этой смеси выше, чем на воздухе.

К настоящему времени изучена коррозионная стойкость большинства материалов в теплоносителе N_2O_4 при температуре $50-700^\circ\text{C}$ и давлении до 150 ат [2-8]. Проведенные исследования позволили выделить большую группу конструкционных материалов, стойких в равновесной смеси окислов азота при

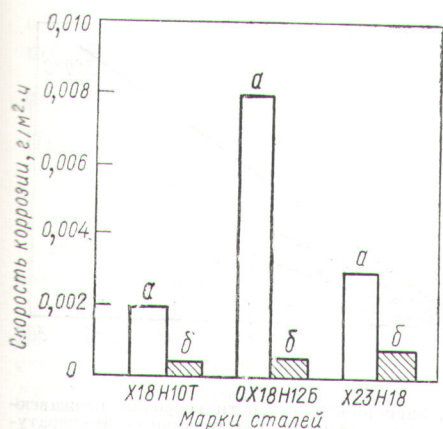


Рис. 1. Коррозия нержавеющей стали в N₂O₄ и на воздухе при температуре 600° С в течение 10 000 ч.

а — воздух, 1 ат; б — N₂O₄, 50 ат.

высоких температурах и давлениях. К ним относятся такие нержавеющие стали, как хромистые, хромоникелевые, хромоникельмолибденовые и пр., а также некоторые сплавы на основе никеля. На поверхности этих материалов образуются окисные пленки, предохраняющие их от дальнейшего окисления. Скорость коррозии нержавеющей стали в статистических условиях при 500° С и 50 ат составляет 0,0002—0,002 г/м²·ч. Для всех исследованных материалов наблюдается общий характер зависимости скорости коррозии от времени, температуры, давления и скорости потока. Рассмотрим влияние каждого из этих факторов [8].

Зависимость скорости коррозии и коррозионных потерь от времени контакта с N₂O₄. На рис. 2 представлена зависимость скорости коррозии сталей X18H10T и ЭИ-654 от времени контакта с N₂O₄ в статических условиях при 500° С и 50 ат. Подобные зависимости наблюдаются и при других условиях: в статических условиях при 100° С, 20 ат и 50° С, 3,5 ат; в потоке N₂O₄ при 500° С, 25 ат и скорости 25 м/сек; в статических условиях под облучением при 500° С, 50 ат (поток быстрых и тепловых нейтронов 1,5·10¹¹ и 1,5·10¹² нейтр/см²·сек соответственно, мощность дозы γ-излучения 3000 р/сек).

Установившееся значение скорости равномерной коррозии стали X18H10T при 500° С и 50 ат в статических условиях равно 0,0008 г/м²·ч, а в условиях потока при той же температуре оно составляет 0,002 г/м²·ч, что вполне допустимо даже для таких наиболее важных деталей реактора, как оболочки твэ-

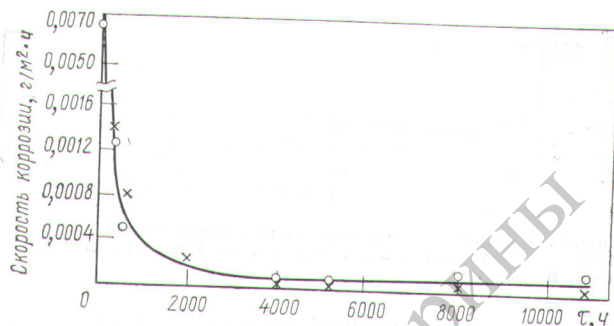


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии сталей X18H10T и ЭИ-654 (точки × и ○ соответственно) от времени выдержки в N₂O₄ в статических условиях при 500° С и 50 ат ($V_{ст} = 2 \cdot 10^{-4}$ г/м²·ч).

лов. Таким образом, облучение не оказывает существенного влияния на скорость коррозии [9].

Ниже приведены результаты, полученные при испытаниях сталей на склонность к специфическим видам коррозии.

В рассмотренных выше случаях скорость коррозии экспоненциально падает, стремясь к предельной стационарной величине, которая устанавливается по истечении 2000 ч. Кинетические кривые могут быть описаны эмпирическим уравнением

$$V = [(\gamma - 1)e^{-a\tau} + 1] V_{ст} \quad (1)$$

или в логарифмической форме

$$\lg \left(\frac{V}{V_{ст}} - 1 \right) = \lg(\gamma - 1) - \frac{a}{2,3} \tau, \quad (2)$$

где $\gamma = V_0/V_{ст}$; V — скорость коррозии (г/м²·ч) в момент времени τ (ч); V_0 — скорость коррозии в начальный момент времени; $V_{ст}$ — стационарная скорость коррозии; a — константа.

Для проверки уравнения (2) на рис. 3 показана зависимость $\lg \left(\frac{V}{V_{ст}} - 1 \right)$ от τ . Экспери-

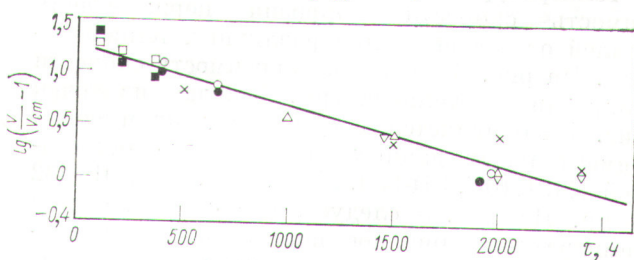
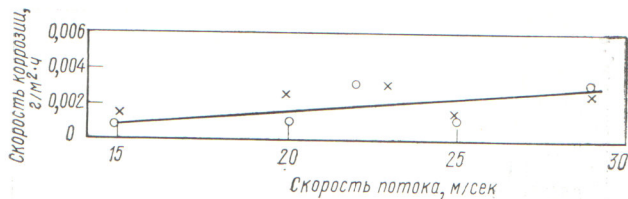


Рис. 3. Зависимость $\left(\frac{V}{V_{ст}} - 1 \right)$ от времени [расчет по уравнению (2)]:

□ — X18H10T при 100° С, 20 ат, $v = 0$; ○ — X18H10T при 500° С, 50 ат, $v = 0$; △ — X18H10T при 500° С, 20 ат, $v = 20$ м/сек; ▽ — X16H153B при 500° С, 20 ат, $v = 20$ м/сек; × — XH358T при 500° С, 20 ат, $v = 20$ м/сек.



Р и с. 4. Влияние скорости потока на коррозию сталей X18N10T и X16N15M3B (точки × и ○ соответственно) в N₂O₄ при 500° С, 25 ат и 400 ч.

ментальные данные, полученные для различных сталей в разных условиях, с удовлетворительной для технических целей точностью группируются вблизи прямой, соответствующей уравнению (2) при $\gamma = 18$; $a = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$.

Если в уравнении (1) величину V представим в виде скорости изменения коррозионных потерь $V = \frac{dq}{d\tau}$, то после интегрирования найдем коррозионные потери

$$q = \left[\frac{\gamma - 1}{d} (1 - e^{-a\tau}) + 1 \right] V_{\text{ст}}, \quad (3)$$

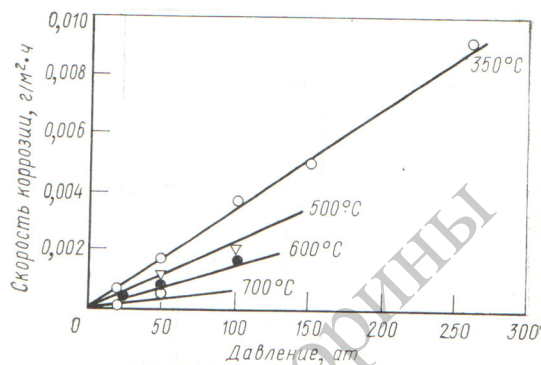
где q выражено в г/м^2 .

Зависимость скорости коррозии нержавеющей сталей от скорости потока. На рис. 4 показано влияние скорости потока на скорость коррозии нержавеющей сталей в N₂O₄ при 500° С и 25 ат в течение 400 ч. Эту зависимость можно принять линейной. Соответствующее уравнение имеет вид

$$V = V_{\text{ст}} (1 + \beta v), \quad (4)$$

где v — скорость потока N₂O₄, м/сек; $V_{\text{ст}}$ — скорость коррозии при $v = 0$; β — константа. Для сталей X18N10T и ЭИ-847 при $v = 50 \text{ м/сек}$ $\beta = 0,3$.

Зависимость скорости коррозии от давления и температуры. На рис. 5 представлена зависимость скорости коррозии нержавеющей сталей от давления при различных температурах. На рис. 6 показана зависимость скорости коррозии от температуры. Каждая из точек рис. 5 и 6 является средним значением экспериментальных данных для нержавеющей сталей X18N10T, ЭИ-654, 2X13, X25, X28, ЭИ-432 и др. Из рис. 6 следует, что с увеличением температуры при постоянном давлении скорость коррозии падает. Причем, чем выше давление, тем заметнее это падение. Такая необычная картина связана с тем, что состав газа зависит от температуры и давления, так как при этом изменяются степени диссоциации N₂O₄ и NO₂. Зависимость скорости коррозии



Р и с. 5. Зависимость скорости коррозии нержавеющей сталей от давления при различных температурах. Прямые описываются уравнением (5).

нержавеющих сталей от давления и температуры можно описать уравнением

$$V_{\text{ст}} = P (\mu - vt), \quad (5)$$

где P — давление, ат; t — температура, °С; μ и v — эмпирические коэффициенты для сталей типа X18N10T, ЭИ-654, 2X13 и др.; $\mu = 5,2 \times 10^{-6} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{ат}$; $v = 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{ат} \cdot \text{град}$.

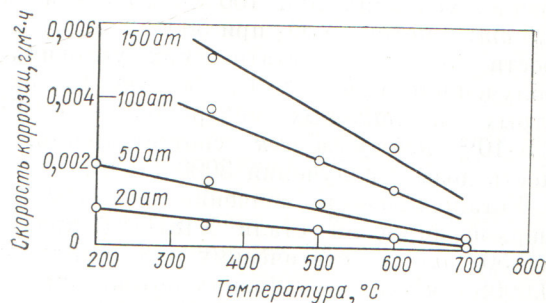
Применимость уравнения (5) при давлениях 20—50 ат ограничена областью 200—700° С. При более высоких давлениях (до 150 ат) приближенная оценка $V_{\text{ст}}$ по уравнению (5) возможна пока только при 350—700° С.

Зависимость скорости коррозии от давления, температуры, скорости потока и времени можно описать одним общим уравнением:

$$V = P (\mu - vt) (1 + \beta v) [(\gamma - 1) e^{-a\tau} + 1]. \quad (6)$$

При $e^{-a\tau} \ll 1$, что справедливо для $\tau > 5000 \text{ ч}$, уравнение (6) принимает вид

$$V = V_{\text{ст}} = P (\mu - vt) (1 + \beta v), \quad (7)$$



Р и с. 6. Зависимость скорости коррозии нержавеющей сталей от температуры при различных давлениях. Прямые описываются уравнением (5).

а коррозионные потери можно определить по уравнению

$$q = P(\mu - vt)(1 + \beta v) \left[\frac{\gamma - 1}{a} (1 - e^{-a\tau}) + \tau \right]. \quad (8)$$

При $e^{-a\tau} \ll 1$, что справедливо для $\tau > 2000$ ч,

$$q = P(\mu - vt)(1 + \beta v) \left(\frac{\gamma - 1}{a} + \tau \right). \quad (9)$$

На рис. 7 для проверки уравнения (9) представлена зависимость $\lg V$ от $\lg \{P(\mu - vt) \times (1 + \beta v) [(\gamma - 1)e^{-a\tau} + 1]\}$. На этом же рисунке нанесены 60 точек, соответствующих скоростям коррозии разных марок сталей в различных условиях опыта [8].

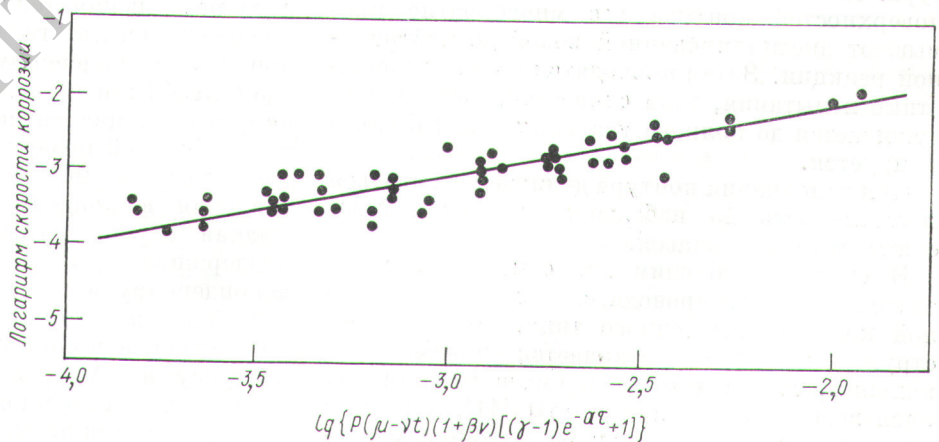
Время испытаний в этих опытах варьировалось от 360 до 2000 ч, давление составляло 20—60 ат, температура 200—700°С и скорость потока 0—20 м/сек. Несмотря на широкий диапазон изменений условий опыта и на то, что каждый из этих факторов сам по себе может изменять скорость коррозии в 5—10 раз, все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую, построенную по уравнению (6). Это позволяет с достаточной для практических целей точностью (20—50%) при определении скорости коррозии и коррозионных потерь пользоваться уравнениями (6)—(9).

Таким образом, для большой группы нержавеющих сталей характерна высокая коррозионная стойкость в широком диапазоне температур и давлений, что позволяет для всех основных агрегатов АЭС (реактор, турбина, теплообменное оборудование, насосы и пр.) рекомендовать в качестве конструкционных мате-

риалов высоколегированные стали, выпускаемые промышленностью, которые могут обеспечить надежную и длительную работу АЭС на диссоциирующем теплоносителе N₂O₄.

Наряду с общей коррозией исследовалась склонность нержавеющих сталей к специфическим видам коррозии в теплоносителе N₂O₄. При 500—550°С и 50 ат испытаны напряженные образцы стали X18H10T со степенью напряжения 0,9 $\sigma_{0,2}$ в течение 1000 ч, сильфоны из стали X18H10T в напряженном состоянии с максимальным напряжением 3,25 кг/см² в течение 1000 ч, пружины из стали ЭП-700 в напряженном состоянии (40—45 кг/см²) в течение 3000 ч. Испытания показали, что заметного изменения механических свойств сталей X18H10T и OX18H10T после выдержки их в N₂O₄ в течение 5000 и 6000 ч при 500°С и 50 ат не происходит [3]. В результате металлографического анализа установлено, что ни в одном из исследованных случаев коррозионного растрескивания и межкристаллитной коррозии не обнаружено.

В течение нескольких лет работают установки, предназначенные для проведения коррозионных испытаний в статических условиях при температурах до 600°С и давлении до 150 ат, а также в потоке теплоносителя при температуре до 500°С и давлении до 28 ат. В ИЯЭ АН БССР работает более 25 экспериментальных стендов из стали X18H10T в диапазоне температур 25—550°С при давлении 1—160 ата. При коррозионном обследовании не было замечено специфических видов коррозии и преимущественной коррозии сварных швов.



Р и с. 7. Проверка уравнения (9) [точки соответствуют результатам эксперимента, прямая — уравнению (6)].

Существенный вклад в изменение скорости коррозии некоторых нержавеющих сталей могут вносить примеси, находящиеся в теплоносителе. Одной из таких примесей является азотная кислота, образующаяся по уравнению



Чистая четырехокись азота представляет собой весьма гигроскопичное вещество, в результате чего азотная кислота в большем или меньшем количестве (в зависимости от технологии получения, хранения и использования) всегда в ней присутствует.

Наличие в N_2O_4 0,3—10 вес. % азотной кислоты значительно увеличивает скорость коррозии нержавеющих сталей в условиях кипения и конденсации теплоносителя [10].

При выборе конструкционных материалов для установок, использующих в качестве теплоносителя четырехокись азота, кроме абсолютных величин скорости коррозии, характеризующих стойкость материала с точки зрения прочностных свойств, необходимо учитывать характер образующихся продуктов коррозии, распределение их по контуру, а также возможность локализации и удаления [2].

Вопросы технологии N_2O_4 азота для контуров АЭС имеют некоторую специфику.

Подготовка контура к заполнению четырехокисью азота начинается с момента монтажа; она заключается в удалении с внутренних поверхностей контура посторонних веществ. Тщательно удаляются консервирующие смазки. В задачу подготовки контура входит удаление окалины, что осуществляется травлением контура. После окончания травления внутренних поверхностей контура его многократно промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем проводятся плотно-прочностные испытания, вода сливается, контур просушивается до полного удаления влаги и вакуумируется.

При заполнении контура должна соблюдаться герметичность во избежание контакта N_2O_4 с атмосферой и влагой.

В случае необходимости очистка N_2O_4 от азотной кислоты проводится в ректификационной колонне насадочного типа, которая конструктивно ничем не отличается от отбелочной колонны, используемой в промышленности при производстве азотной кислоты [11]. Кубовый остаток из ректификационной колонны, содержащий преимущественно азотную кислоту и мелкодисперсную фракцию продуктов корро-

зии, направляется в систему нейтрализации, где он нейтрализуется щелочами или водным раствором аммиака, а затем поступает в выпарную установку. Захоронение сухого остатка осуществляется обычным путем.

Образование и способы выведения неконденсирующихся газов из контура. Теплоноситель, представляющий собой смесь четырехокиси азота с продуктами ее диссоциации (двуокись и окись азота, кислород), в процессе движения через активную зону энергетического реактора подвергается действию ионизирующего излучения. При этом наряду с обратимой диссоциацией происходит образование газообразных продуктов необратимого радиационного разложения — азота, закиси азота и дополнительного количества кислорода. Эти продукты образуются при реакциях атомов, радикалов, ионов и возбужденных молекул, возникающих при взаимодействии излучения с теплоносителем. Процесс радиационного разложения исследован достаточно подробно в статических условиях [12, 13].

В ИЯЭ АН БССР создана математическая модель радиолита теплоносителя, позволяющая на основании известных и рассчитанных кинетических данных определять количество необратимых продуктов радиолита применительно к конкретным условиям [14]. Из экспериментальных и расчетных данных следует, что скорость накопления продуктов радиолита четырехокиси азота сравнима с аналогичной величиной для воды, использующейся в качестве теплоносителя. Таким образом, N_2O_4 можно считать вполне радиационно-стойким веществом.

В условиях реальных газоконденсационных циклов АЭС продукты необратимого радиационного разложения теплоносителя являются неконденсируемыми газами. Как известно [15], примесь неконденсируемого вещества уменьшает коэффициент теплоотдачи при конденсации, что эквивалентно увеличению требуемой теплообменной поверхности конденсатора. Следовательно, для поддержания постоянного давления в конденсаторе необходима непрерывная сдвух паровой фазы конденсатора, поддерживающая постоянную концентрацию неконденсируемых газов.

Технологическое и конструктивное оформление сдвух в принципе аналогично подобному процессу на АЭС, использующих в качестве теплоносителя водяной пар [16]. Однако благоприятная линия насыщения четырехокиси азота позволяет организовать сдвух без использования эжектирующих устройств.

Требуемая величина сдвухи определяется по уравнению материального баланса неконденсируемых газов [16]. При составлении баланса необходимо учитывать заметную растворимость газообразных продуктов радиолиза в теплоносителе, а также тот факт, что растворимость азота и кислорода несколько возрастает с повышением температуры [17].

Содержащиеся в сдвухе пары теплоносителя необходимо удалять с последующим возвращением в рабочий цикл. Основная часть теплоносителя может быть извлечена конденсацией при низких температурах, а оставшаяся часть — адсорбцией на силикагелях или синтетических цеолитах с последующей десорбцией перегретым паром теплоносителя. Необходимость предварительной конденсации теплоносителя вызвана сравнительно невысокой динамической емкостью адсорбента. Однако конденсацию в принципе можно заменить адсорбцией подходящим органическим или неорганическим растворителем с последующей ректификацией.

При содержании в сдвухе заметных количеств газообразных продуктов деления (криптон, ксенон, йод) газовая смесь после извлечения теплоносителя направляется либо в газгольдеры, либо в адсорберы с активированным углем для выдержки до необходимого распада радиоактивных изотопов. Для увеличения срока службы адсорбента можно организовать более глубокое удаление паров теплоносителя, например с использованием реакции с озоном и водной абсорбцией азотного ангидрида [18].

Удаление продуктов коррозии из теплоносителя. Ввиду незначительной растворимости продуктов коррозии в четырехокиси азота возможно их отложение на теплообменных поверхностях. При этом происходит уменьшение коэффициента теплопередачи вследствие низкой теплопроводности слоя продуктов коррозии, а в пределе и забивание узких щелевых зазоров. Для удаления продуктов коррозии из теплоносителя применяются фильтры с пористой перегородкой (металлокерамические фильтры, металлотканевые материалы, фильтры с намытым слоем вспомогательного вещества), фильтры энергетического (жалюзийные колонны) или центробежного типа (циклоны, центробежные сепараторы), электростатические фильтры (в газовой фазе). Величина отбора теплоносителя для фильтра любого типа определяется уравнением материального баланса продуктов коррозии [16] и допустимым их содержанием в контуре,

которое определяется в процессе длительной эксплуатации АЭС.

Следует иметь в виду, что продукты коррозии, проходя через активную зону реактора АЭС, в результате ядерной реакции с нейтронами становятся радиоактивными. Поэтому фильтры и места накопления продуктов коррозии должны быть окружены биологической защитой.

Перед проведением ремонтно-профилактических работ может возникнуть необходимость в частичной или полной дезактивации оборудования. Опыт показывает, что удовлетворительные коэффициенты дезактивации достигаются простыми средствами (например, обработкой марганцевокислыми и щавелевокислыми растворами при повышенной температуре).

Поступила в Редакцию 29/1 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства сталей сплавов, применяемых в котлотурбостроении. Л., Изд. ЦКТИ, 1966, ч. 2; 1967, ч. 3.
2. Сухотин А. М., Лантратова Н. Я. В кн.: Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих газовых систем. Ч. II. Минск, «Наука и техника», 1971, с. 195.
3. Сухотин А. М., Лантратова Н. Я., Герасимова В. А. «Изв. АН БССР. Серия физ.-энерг. н.» 1968, № 2, с. 29.
4. Сухотин А. М. и др. В кн.: Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок. Минск, «Наука и техника», 1970, с. 122.
5. Сухотин А. М. и др. Там же, с. 115.
6. Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочное руководство под ред. А. М. Сухотина. Т. 3. Л., «Химия», 1970, с. 209.
7. Сухотин А. М., Лантратова Н. Я. «Изв. АН БССР. Серия физ.-энерг. н.», 1971, с. 80.
8. Сухотин А. М. В сб.: Тр. III Всес. конф. «Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок». Ч. I. Минск, Изд. ИТМО АН БССР, 1973, с. 29.
9. Сухотин А. М., Федюшин Е. Е., Матушкин В. А. Там же, с. 158.
10. Сухотин А. М. и др. «Изв. АН БССР. Серия физ.-энерг. н.», 1973, № 2, с. 127.
11. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М., «Химия», 1970.
12. Дмитриев М. Т., Сараджев Л. В. «Ж. физ.-хим.», 1961, т. 35, вып. 4, с. 727.
13. Дмитриев Л. А., Каменецкая С. А., Пшежецкий С. Я. «Химия высоких энергий», 1967, т. 1, вып. 3, с. 205.
14. Нестеренко В. Б., Ничипор Г. В. «Изв. АН БССР. Серия физ.-энерг. н.», 1971, т. 2, с. 45.
15. Михеев М. А., Михеева И. М. Краткий курс теплопередачи. М.—Л., 1960.
16. Маргулова Т. Х. Атомные электрические станции. М., «Высшая школа», 1969.
17. Chang E., Gonsen N. «J. Phys. Chem.», 1966, v. 70, № 7, p. 2394.
18. Brit. Patent № 1229107, 1969.