

На правах рукописи

Алиев Теймур Новрузович

**РАЗВИТИЕ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ
ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИИ ТВС ИЗ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ
В РЕАКТОРАХ С ВОДОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

05.14.03 – «Ядерные энергетические установки, включая проектирование,
эксплуатацию и вывод из эксплуатации»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Автор:



Москва, Троицк

2018

Работа выполнена в АО «Государственный научный центр Российской Федерации
Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований»
(АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат физико-математических наук,
Евдокимов Игорь Анатольевич,
АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: Светухин Вячеслав Викторович,
доктор физико-математических наук,
профессор, НИТИ «УлГУ», г. Ульяновск

Юрманов Виктор Анатольевич,
кандидат технических наук,
АО «НИКИЭТ», г. Москва

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Научно-Исследовательский Технологический
Университет Институт Стали и Сплавов
(НИТУ «МИСИС»), г. Москва.

Защита состоится «06» 06 2018 г. в 14 час. 30 мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ «МИФИ»
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ «МИФИ».

Автореферат разослан « » 2018 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух
экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ «МИФИ».

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЭС	атомная электростанция
ТВС	тепловыделяющая сборка
ТВЭЛ	тепловыделяющий элемент
ВВЭР	водно-водяной энергетический реактор
PWR	Pressurized Water Reactor (реактор с водой под давлением)
ВХР	водно-химический режим
РУ	реакторная установка
РБМК	реактор большой мощности канальный
BWR	Boiling Water Reactor (реактор с кипящим водным теплоносителем)
РТОП	расчетный код «реакторное топливо»
IFA	Instrumented Fuel Assembly (инструментированная топливная сборка)
ЛПЭ	линейная передача энергии
Н.У.	нормальные условия
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (масс-спектрометрия вторичных ионов)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Коррозия в легководных реакторах приводит к деградации свойств конструктивных элементов ТВС из циркониевых сплавов. Окисление циркониевых элементов ТВС ведет к утонению оболочек и к наводороживанию. Утонение оболочки приводит к снижению предельной нагрузки, вызывающей разрушение материала. Наводороживание оболочки ведет к снижению ее пластичности.

Для реакторных условий характерны два вида коррозии элементов ТВС. Во-первых, это равномерная коррозия; во-вторых, в некоторых режимах ВХР на фоне равномерной коррозии возникает нодулярная коррозия – образование очагов ускоренного окисления. В настоящее время ведутся работы по повышению экономической эффективности российских АЭС и по выводу российского топлива на зарубежный рынок. В связи с этим возникают следующие задачи, связанные с коррозией циркониевых элементов ТВС.

1. Обоснование коррозионной стойкости циркониевых элементов ТВС «КВАДРАТ» в западных реакторах PWR. В реакторах PWR применяется борно-литиевый ВХР с содержанием лития до 10 *ppm*. Литий в определенных режимах усугубляет коррозию циркониевых сплавов.

2. Обоснование коррозионной стойкости циркониевых элементов ТВС в реакторах ВВЭР повышенной мощности.

3. Создание расчетной методики для определения склонности циркониевых сплавов к нодулярной коррозии при вариации легирующего состава.

Актуальность первой задачи связана с необходимостью обоснования отечественных сплавов Э110опт и Э635М в новых, более жестких условиях ВХР. Эти сплавы являются модификациями российских Zr-Nb сплавов Э110 и Э635, традиционно применяющихся в условиях ВВЭР. Основные отличия ВХР

PWR состоят в использовании LiOH вместо KOH в ВВЭР и дозировании водорода в теплоноситель вместо аммиака. Данные, опубликованные в литературе, показывают, что при некоторых условиях литиевый ВХР может приводить к ускоренной равномерной коррозии циркониевых сплавов. Поэтому необходимо дополнительное обоснование коррозионного поведения используемых циркониевых материалов с ВХР с LiOH.

Актуальность второй задачи связана с изменением режима эксплуатации новых и уже существующих реакторов с водой под давлением. Важным следствием проектного увеличения мощности ВВЭР является появление в активной зоне областей с подкипанием теплоносителя. В штатных режимах эксплуатации топлива ВВЭР без подкипания теплоносителя сплав Э110, используемый в качестве оболочек ТВЭЛов, демонстрирует высокие антикоррозионные свойства. В настоящее время многие блоки ВВЭР-1000 переведены на мощность 104 %. При этом не выявлены проблемы с коррозией, которые могли бы ограничивать ресурс топлива. Однако планируемое дальнейшее увеличение мощности (рассматривается переход на мощность 107–108 %) приведет к еще большей интенсивности подкипания.

Известно, что в кипящих реакторах РБМК и ВК-50 ресурс эксплуатации топлива ограничен развивающейся нодулярной коррозией элементов ТВС из сплава Э110. Этот тип коррозии сопровождается значительным локальным утонением оболочек. Другим следствием нодулярной коррозии может являться повышенное локальное наводороживание и охрупчивание материала оболочки.

Склонность сплава Э110 к нодулярной коррозии зависит от содержания кислорода в теплоносителе. Наличие паровой фазы при подкипании теплоносителя в ВВЭР приводит к изменению концентрации кислорода по двум причинам. Во-первых, в жидкой и паровой фазах различается протекание химических реакций между продуктами радиолиза. Во-вторых, между жидкой и газовой фазой протекает интенсивный обмен продуктами радиолиза. В результате возможно повышение концентрации кислорода в теплоносителе. При этом растут риски развития нодулярной коррозии. Поэтому обоснование

коррозионной стойкости оболочек при дальнейшем повышении мощности блоков ВВЭР является практически важной задачей.

Актуальность третьей задачи вызвана необходимостью модернизации циркониевых сплавов для более жестких коррозионных условий. Разработка новых сплавов, как правило, ведется путем тестирования большого числа образцов различного легирующего состава. Такой исключительно экспериментальный подход связан с большими затратами времени и финансов. Объем исследований может быть оптимизирован за счет привлечения теоретических моделей. Модели должны позволять оценивать эффект вариации концентрации добавок на устойчивость сплава к неравномерному окислению.

Таким образом, поставленные выше задачи обоснования коррозионного поведения элементов топлива из Zr-Nb сплавов в новых, более жестких условиях эксплуатации, являются актуальными для развития российского ядерного топлива.

Цель работы. Целью диссертационной работы явилось развитие расчетных методик для прогнозирования коррозионной стойкости цирконий-ниобиевых сплавов в реакторах с водой под давлением.

Научная новизна результатов, представленных в диссертации.

1. Разработана параметрическая инженерная модель коррозии модификаций циркониевых сплавов Э110 и Э635 в условиях ВХР ВВЭР и PWR, позволяющая рассчитывать скорость коррозии в зависимости от легирующего состава сплава, температуры, pH теплоносителя, содержания лития и бора в теплоносителе, интенсивности теплового потока и нейтронного облучения.
2. Разработана методика расчета концентрации кислорода в теплоносителе ВВЭР при наличии пузырьковой паровой фазы, и с ее помощью оценены возможные диапазоны концентрации окислительных продуктов радиолиза в условиях подкипания теплоносителя ВВЭР при повышенной мощности, влияние подкипания на коррозию твэльных оболочек из сплава Э110.
3. Решена задача о напряжениях, возникающих при возмущении фронта коррозии вблизи зарождающегося оксидного нодуля. Решение применено к

задаче о влиянии вариации состава легирующих добавок в циркониевых сплавах на скорость роста нодулей в оксидной пленке. Получены выражения для эволюции возмущения фронта окисления циркониевого сплава в предельных случаях быстрой и медленной диффузии легирующей добавки.

Практическая значимость работы

1. Разработанная инженерная модель коррозии сплавов Zr-Nb-Fe и Zr-Nb-Sn-Fe позволяет проводить расчетное обоснование коррозионной стойкости отечественных сплавов в условиях ВВЭР и PWR при содержании до 10 ppm лития в теплоносителе.

2. Разработанный программный модуль позволяет оценивать концентрацию радиолитического кислорода в теплоносителе ВВЭР при наличии подкипания. Созданный код использован для оценок концентраций продуктов радиолиза на участках активной зоны с подкипанием теплоносителя и содержанием паровой фазы до 11 мас. % (проектные значения в АЭС-2006).

3. Полученные в рамках теории возмущений решения задачи о распределении напряжений вблизи зарождающегося нодуля позволяют в рамках методики В.В. Лиханского и И.А. Евдокимова оценивать, как малые изменения концентраций легирующих добавок влияют на склонность сплавов циркония к нодулярной коррозии. Данную методику можно использовать для снижения затрат при разработке сплавов с улучшенными коррозионными характеристиками.

Достоверность результатов и выводов, полученных в диссертационной работе, подтверждается непротиворечивостью расчетов с известными экспериментальными данными.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработанная инженерная модель коррозии циркониевых сплавов Zr-Nb-Fe и Zr-Nb-Sn-Fe в условиях ВВЭР и PWR с повышенным до 10 ppm содержанием лития в теплоносителе и результаты ее верификации.

2. Предложенная методика расчета концентраций радиолитического кислорода в ВВЭР, ее верификация и выполненные оценки концентрации кислорода для условий энергоблоков ВВЭР повышенной мощности.
3. Результаты расчета напряжений в металле вблизи зарождающегося нодуля и применение результатов к методике, позволяющей количественно оценивать влияние вариации легирующего состава на склонность циркониевых сплавов к нодулярной коррозии.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Работа изложена на 133 страницах, содержит 40 рисунков, 17 таблиц и список цитируемой литературы из 145 наименований.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

семинар «Теория и многоуровневое моделирование дефектов, явлений и свойств материалов ядерной техники (ТММ-2008)», ВНИИНМ, Москва, 4–6 июня 2008 г.; Российский семинар по физике радиационных повреждений материалов атомной техники, ФЭИ, г. Обнинск, 2008, апрель 2011.; Международная конференция «Эксплуатация топлива ВВЭР: моделирование и экспериментальная поддержка»: 17–24 сентября 2011 г., Хелена Ризот, Болгария; Международная конференция “Water Reactor Fuel Performance Meeting”, Chengdu, China, 2011, Sept. 11–14, 2011; Научно-техническая конференция АО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития» (НТК-2012), 13–14 ноября; 2012 г.; Международная конференция “Zirconium in the Nuclear Industry”, Hyderabad, India, ASTM 2013, 3–7 Feb. 2013; 10-я Российская конференция по реакторному материаловедению, г. Димитровград, 27–31 мая 2013 г.; Международная конференция «Эксплуатация топлива ВВЭР:

моделирование и экспериментальная поддержка», 7–14 сентября 2013 г., Сандански, Болгария.

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 9 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, совещаний и семинаров, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в:

- разработке и верификации многопараметрической инженерной модели равномерной коррозии сплавов Zr-Nb-Fe и Zr-Nb-Sn-Fe в условиях облучения в ВВЭР и PWR;
- определении режимов автоклавных испытаний циркониевых сплавов, проведении предтестовых расчетов, сопровождении экспериментов и обработке экспериментальных данных;
- реализации и сравнении с экспериментальными данными расчетных моделей радиолиза двухфазного теплоносителя с добавками водорода, аммиака, борной кислоты и гидроксидов калия/лития;
- получении аналитического решения в рамках теории возмущений для механических напряжений вблизи растущего оксидного нодуля в зависимости от свойств металла, толщины оксида и амплитуды возмущения фронта окисления;
- применении полученного аналитического решения к задаче о скорости роста нодуля.

Автор принимал личное участие в апробации работы и написании публикаций по теме диссертации.

Внедрение результатов работы.

Модель коррозии Zr-Nb сплавов интегрирована в аттестованный проектный топливный код СТАРТ-3, используемый для сопровождения поставок ядерного топлива на российские и зарубежные АЭС с ВВЭР (акт о внедрении № 3003/62 от 27.01.2017 АО «ВНИИНМ» им Бочвара).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ литературы, посвященной современному состоянию представлений о механизмах равномерной и нодулярной коррозии циркониевых сплавов в условиях реакторного облучения. Рассмотрены подходы к моделированию равномерной коррозии, радиолиза теплоносителя, влиянию легирования на развитие нодулярной коррозии.

Вторая глава посвящена разработке инженерной модели коррозии сплавов Zr-Nb-Sn-Fe и Zr-Nb-Fe. При построении инженерной модели использовался подход, применяемый в зарубежных моделях. В основе модели лежит температурная аррениусовская зависимость скорости коррозии в чистой воде. Эффекты облучения, концентрации легирующих добавок и ВХР учитываются дополнительными множителями. Каждый множитель содержит функцию параметров окисления, вид которой выбирается на основе физических представлений и экспериментальных данных. Модель рассматривает допереломную и послепереломную стадию окисления.

На допереломной стадии окисления¹ толщина оксидной пленки h_{pre} (мкм) в зависимости от времени (сутки) описывается выражением

$$\frac{d(h_{pre}^n)}{dt} = \left[f_{Li}^{pre} f_{pH}^{pre} f_{alloy}^{pre} (1 + F_{irr}^{pre}) k_{pre} \exp\left(-\frac{Q_{pre}}{T}\right) \right]^n, \quad (1)$$

где показатель степени n принимается равным 2 для сплавов Zr-Nb-Fe и равным 3 для сплавов Zr-Nb-Sn-Fe; функции $f_{Li}([Li],[B],W)$, $f_{pH}(pH_{300},T)$, $f_{alloy}([Sn],[Fe],[Nb])$, $F_{irr}(\phi,T,[Fe],[Sn])$ описывают влияние лития, pH, легирования и облучения, соответственно; W – плотность теплового потока, Вт/м²; pH_{300} – показатель pH кислотного-щелочного баланса теплоносителя при

¹ Допереломной стадии соответствует индекс “pre” в уравнениях.

температуре 300 °С; T – температура, К; $[Sn]$, $[Fe]$ и $[Nb]$ – концентрации олова, железа и ниобия в сплаве; ϕ – поток (флакс) быстрых нейтронов, н/(см²·с); $[Li]$, $[B]$ – концентрации лития и бора в теплоносителе, ppm , Q – энергия активации диффузии кислородных вакансий, К.

Защитный слой оксида на границе с металлом периодически растрескивается. После достижения некоторой толщины оксида это приводит к эффективно линейной кинетике окисления со скоростью, равной средней скорости окисления до перелома. На послепереломной стадии² изменение толщины оксидной пленки h_{post} во времени (сутки) определяется выражением

$$\frac{dh_{post}}{dt} = f_{Li}^{post} f_{pH}^{post} f_{alloy}^{post} (1 + F_{irr}^{post}) k_{post} \exp\left(-\frac{Q_{post}}{T}\right). \quad (2)$$

Толщина оксидной пленки h в любой момент времени определяется выражением

$$h = \max(h_{post}, h_{pre}). \quad (3)$$

Это условие автоматически задает положение точки перелома как пересечение допереломной и послепереломной линий.

Основные параметры модели были определены на основании уже имевшихся опубликованных данных о коррозии сплавов Zr-Nb-Fe и Zr-Nb-Sn-Fe. С целью повышения прогнозной способности модели в АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара была организована серия автоклавных испытаний в растворах лития и борной кислоты. Для установления влияния теплового потока в оболочке твэла и нейтронного облучения использовались данные экспериментов с хорошо контролируемыми условиями в исследовательских реакторах в Ржеже, Халдене и Димитровграде. На основании анализа и физической интерпретации имеющихся экспериментальных данных получены параметрические зависимости для вкладов таких факторов, как содержание лития, интенсивность облучения и т.д.

Функция, определяющая влияние лития, содержит два слагаемых:

² Индексом 'post' обозначаются параметры послепереломного окисления.

$$f_{Li}^{pre,post}([Li],[B],W) = 1 + [Li] \cdot (1 + [B]/[B_{cr}])^{-1} + a([Sn]) \cdot [Li] \cdot W. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (4) описывает ускорение коррозии в растворе лития в автоклавных условиях. При одновременном добавлении в воду лития и бора (в составе борной кислоты) выше некоторой характерной концентрации $[B_{cr}]$ этот эффект заметно подавляется. Негативное влияние лития на коррозию может быть связано с тем, что литий адсорбируется на поверхности пор оксида, меняет поверхностную энергию зерен тетрагональной фазы ZrO_2 и меняет процесс зарождения и роста зерен оксида.

Зависимость ускорения коррозии от концентрации бора в выражении (4) учитывает конкурентное замещение бором лития на местах адсорбции, которое наблюдалось в экспериментах. Вид второго слагаемого в формуле (4) соответствует экспериментальному факту того, что при наличии на образце теплового потока имеет место дополнительное ускорение коррозии. При этом эффект пропорционален локальному значению линейной мощности и концентрации лития. Наблюдаемая закономерность может быть свидетельством термодиффузии лития в градиенте температуры через барьерный слой в оксидной пленке к границе металла. Коэффициент $a([Sn])$ является убывающей функцией содержания олова в сплаве Zr-Nb-Sn-Fe, так как известно, что олово снижает адсорбцию лития на границах зерен оксида. Ослабление чувствительности коррозии сплавов Zr-Sn-Nb-Fe к содержанию лития с повышением содержания олова показано в литературе.

Множитель, описывающий влияние облучения в выражениях (1) и (2), имеет вид:

$$F_{irr}^{pre,post}(\phi, T, [Fe]) = f_{irr} [Fe]^d \phi^m \exp(-Q_{irr}/T), \quad (5)$$

где f_{irr} – постоянная, d и m – показатели степени меньше 1. Это выражение является стационарным решением уравнения накопления дефектов

$$\dot{N} = \phi A - N^{1/m} \exp(-Q_{irr}/mT) \cdot V, \quad (6)$$

где первый член описывает наработку дефектов, а второй – рекомбинацию дефектов с «эффективным» участием $1/m$ частиц (например, $m = 1/2$ и $m = 1/3$

для 2^x - и 3^x -частичных реакций, соответственно), множители A и V – функции, зависящие от состава сплава. Аналогичное выражение без зависимости от состава сплава применяется и в известных из литературы моделях.

Интегральная верификация проводилась на данных, полученных в ВВЭР. Поскольку модель учитывает легирующий состав, для верификации использовались также данные, полученные для западных аналогов сплавов Э110 и Э635. Это сплавы М5 (Zr-1Nb-Fe) и цирло (Zr-Sn-Nb-Fe). Поскольку добавление олова выше $\sim 0,5$ мас. % качественно изменяет коррозию сплавов Zr-Nb (в частности, изменение проводимости оксидной пленки при добавлении олова приводит к изменению показателя степени допереломной кинетики окисления сплава), коррозия сплавов (Zr-1Nb-Fe) и (Zr-Sn-Nb-Fe) описываются независимыми наборами параметров.

В ходе верификации на данных, полученных после облучения в ВВЭР и PWR, модель коррозии использовалась согласованно с известным топливным кодом РТОП. Это позволило учитывать дополнительное увеличение температуры окисления на границе оксид-металл за счет перепада температур на уже сформировавшейся оксидной пленке. Пример интегральной верификации модели для направляющих каналов из сплава Э635 и оболочек твэлов экспериментальной ТВС из сплава Э635 при коррозии в ВВЭР-1000 приведен на рисунке 1.

Видно, что модель описывает имеющиеся данные по коррозии сплава Э635 в ВВЭР-1000 с точностью ~ 20 %. Результаты верификации модели на всех имеющихся данных показали, что точность модели находится в рамках 25 % при температурах, соответствующих интенсивному окислению в реакторных условиях (330–360 °C).

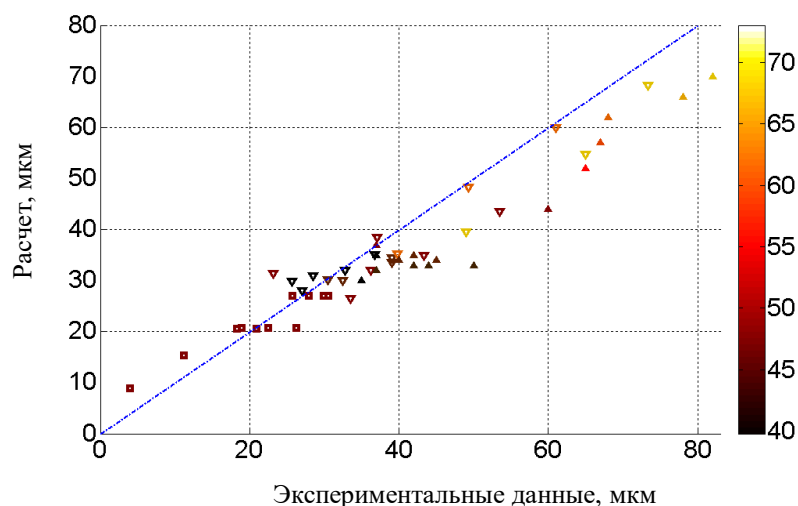


Рисунок 1 – Толщина оксидной пленки на твэлах и направляющих каналах из сплава Э635 по данным НИИАР. Сравнение экспериментальных данных и результатов расчета. □ и ★, ● – данные металлографии для направляющих каналов и оболочек твэлов, соответственно. Цветовая градация отвечает величине среднего выгорания в твэлах (МВт·сут/кгU) или ближайших твэлов к направляющему каналу, шкала выгорания приведена справа.

Третья глава посвящена определению состава окислительных продуктов в теплоносителе ВВЭР-1000 в условиях подкипания. Пороговая концентрация кислорода, выше которой наблюдается образование нодулей на оболочках твэлов из сплава Э110, составляет 15 мкг/кг (Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов). Для решения поставленной задачи разработана модель радиолитической пароводяной смеси в ВВЭР и программный модуль. Используемая модель основана на существующих физических представлениях о радиолитическом разложении жидких и газовых сред.

Известно, что при моделировании процесса радиолитического разложения воды и пара можно выделить две стадии. Первая стадия связана с протеканием физико-химических процессов в областях повышенной ионизации (в треках заряженных частиц) на протяжении времени распада трека (до 10^{-7} с). Эта стадия характеризуется величинами трековых выходов G_i , или количеством частиц продукта i , образующихся на каждые 100 эВ поглощенного излучения. Далее следует относительно медленная стадия реакций между однородно распределенными в объеме химическими компонентами.

При работе реактора на мощности радиолит теплоносителя происходит под действием вторичных заряженных частиц, выбиваемых γ -квантами и быстрыми нейтронами из молекул воды, а также под действием α -частиц. Образование α -частиц происходит вследствие ядерной реакции на атоме бора при захвате теплового нейтрона. В разработанной модели радиолита эволюция химического состава облучаемой среды описывается системой уравнений

$$\frac{dc_i}{dt} = (I_\gamma G_\gamma + I_n G_n + I_\alpha G_\alpha) + \sum_s (\pm) k_s c^a c^b c_i^n, \quad (7)$$

где I – мощность дозы; i – индекс химического компонента; γ , n , α – индексы для γ -излучения, быстрых нейтронов и α -частиц; s – индекс реакции; a и b – участвующие в реакции s компоненты (со знаком «+» в случае образования компоненты i и со знаком «–» в обратном случае); c – молярные концентрации компонент; c_i (только для радиолита в паровой фазе теплоносителя) – суммарная концентрация частиц в газовой смеси (в рассматриваемом случае приближенно равна концентрации молекул воды в газовой фазе); $n = 1$ для трехчастичных реакций и $n = 0$ в остальных случаях.

Согласно литературным данным, для адекватного описания состава продуктов радиолита воды достаточно учитывать следующие компоненты: H^+ , OH^- , H , OH , e^- , O_2^- , HO_2 , H_2 , O_2 , H_2O_2 , HO_2^- . Добавляемый в теплоноситель ВВЭР аммиак и продукты его разложения NH_3 , NH_2 , N_2H_4 взаимодействуют с продуктами радиолита воды, что приводит к наработке молекулярного водорода. В общей сложности модель радиолита жидкого теплоносителя содержит 43 химические реакции. Модель радиолита водного теплоносителя ВВЭР верифицировалась в широком диапазоне параметров, включая облучение растворов водорода, кислорода и перекиси водорода в ампульных устройствах, а также теплоносителя состава, применяемого в PWR и ВВЭР, в петлевых устройствах исследовательских реакторов.

В водяном паре модель учитывает двадцать пар прямых и обратных реакций между H , OH , HO_2 , O , H_2 , O_2 , H_2O_2 .

Как известно, при радиолизе пара α -частицами трековые выходы определяются косвенно по измерениям концентраций молекулярных продуктов радиолиза. При этом не удастся установить, какие продукты образуются на трековой стадии. Поэтому, рассматривается два предельных случая:

- (1) – в треках нарабатываются только водород и перекись водорода;
- (2) – в треках нарабатываются только водород и кислород.

В расчетах по содержанию кислорода в теплоносителе ВВЭР проводилась вариация трековых α -выходов между этими предельными случаями.

Протекание радиолиза при наличии паровой фазы зависит от конкретного теплогидравлического режима теплоносителя. Рассматривались два предельных случая по скорости массообмена в активной зоне ВВЭР:

(а) медленный массообмен, при котором после образования пузырька обмена водородом и кислородом между газом и жидкостью практически не происходит.

(б) быстрый массообмен, при котором концентрации газов в жидкой и паровой фазе связаны условием термодинамического равновесия (закон Генри).

Система уравнений вида (1) для компонент радиолиза в жидкой и газовой фазах при наличии связи (а) или (б) между концентрациями газообразных продуктов в обеих фазах является жесткой – скорости различных реакций и массоперенос различаются на порядки. Поэтому, система решалась численно методом Гира с переменным порядком.

В таблице 1 представлены результаты расчетов среднего содержания кислорода на единицу массы теплоносителя ВВЭР при массовой доле пара 10 %. Диапазон неопределенности содержания кислорода (до 100 мкг/кг) связан, в первую очередь, с диапазоном неопределенности трековых выходов при α -радиолизе водяного пара.

Увеличение эффективной концентрации кислорода в таблице 1 при наличии борной кислоты в воде связано с облучением водяного пара α -частицами. При быстром массообмене исходно содержащийся в жидком теплоносителе водород перераспределяется в паровую фазу, приводя к

снижению скорости наработки кислородосодержащих продуктов радиолиза в сравнении со случаем медленного массообмена.

Таблица 1. Расчет среднего содержания кислорода (мкг/кг) в теплоносителе ВВЭР-1000 для верхней части активной зоны при 10 % массовой доле пара

Массообмен в пароводяной смеси	Без борной кислоты (конец кампании)	9 г/кг борной кислоты (начало кампании)
Быстрый	до 0,1	до 35
Медленный	до 1	до 100

Эффективное содержание кислорода в паровой фазе может превышать пороговый уровень (15 мкг/кг) в несколько раз, достигая значений, характерных для РБМК, в зависимости от принятых трековых выходов для α -радиолиза водяного пара и скорости массообмена. Содержание кислорода в паровой фазе примерно пропорционально концентрации борной кислоты. Поэтому превышение пороговой концентрации кислорода может сохраняться в течение большей части топливной кампании.

Кроме этого показано, что локальная интенсификация коррозии может происходить вблизи бор-содержащих отложений на поверхности твэла, наличие которых характерно для борно-литиевого ВХР (в реакторах PWR).

Четвертая глава посвящена развитию теоретического подхода (В.В. Лиханский, И.А. Евдокимов), в котором исследовано влияние малых изменений концентраций легирующих добавок в сплаве на развитие начальной стадии нодулярной коррозии. Используются следующие исходные условия. Формирующийся нодуль рассматривается как малое возмущение границы оксид-металл. Увеличение объема при окислении металла создает сжимающие напряжения в оксидной пленке. При возмущении фронта окисления в металле создаются неоднородные напряжения. Размер атомов примесей отличается от размера атома циркония, поэтому градиент напряжений вызывает перераспределение легирующих атомов вблизи возмущения фронта окисления тем более выраженное, чем выше амплитуда возмущения. Попадая в оксидную

пленку, легирующие атомы локально изменяют скорость роста оксида. Если увеличение концентрации элемента способно подавить развитие начального возмущения за время меньшее, чем наблюдаемое в эксперименте время развития нодуля, то такое легирование можно считать эффективным с точки зрения предотвращения нодулярной коррозии.

Следуя известному из литературы подходу, рассмотрим периодическое возмущение границы окисления вдоль поверхности оксида $\tilde{l} \sin(\chi_{\perp} x)$ (рисунок 2).

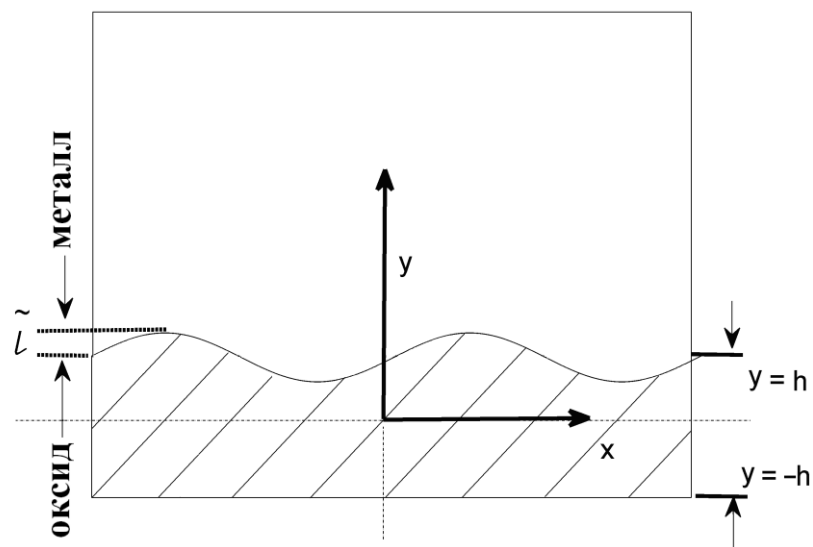


Рисунок 2 – Геометрия задачи: ось z перпендикулярна плоскости рисунка, внешняя граница оксида показана невозмущенной

Характерный масштаб возмущения $\sim \pi \chi_{\perp}^{-1}$ определяется размером зарождающегося нодуля (~ 1 мкм) или расстоянием между преципитатами ($\sim 0,2-1$ мкм). Пусть толщина оксида $2h$ много меньше толщины металла. Будем рассматривать малые возмущения фронта коррозии: $\tilde{l} \ll 2h, 2\pi/\chi_{\perp}$. Для достаточно тонкого слоя оксида, т.е. при условии

$$2h\chi_{\perp} < 1 \quad (8)$$

можно считать, что происходит однородное возмущение объема оксидной пленки. В такой постановке задача математически эквивалентна

периодическому возмущению плотности и, соответственно, удельного объема оксида.

При малых амплитудах возмущения задачу можно рассматривать в рамках теории упругости. Решение задачи использовалось применительно к результатам известных работ. Эволюция амплитуды возмущения описывается как:

$$\frac{\partial \tilde{l}}{\partial t} \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial C_m} \right) \Delta \tilde{C} \Big|_{interface} \sim - \frac{\tilde{l}}{u_0} \left(\frac{\partial u_0}{\partial C_m} \right) C_m (1 - \alpha) \cdot D_m \chi_{\perp}^2 \cdot \left(\frac{A_{im}}{k_b T} \right), \quad (9)$$

где u_0 – скорость распространения фронта равномерной коррозии, C_m – концентрация легирующего металла в матрице циркония, α – отношение растворимости легирующего элемента в цирконии к растворимости в оксиде циркония, D_m – коэффициент диффузии легирующего элемента в цирконии, k_b – константа Больцмана, T – температура. Параметр $A_{im}/k_b T$ характеризует энергию взаимодействия атома в поле механических напряжений. Результаты расчета параметра $A_{im}/k_b T$ на основе решения упругой задачи приведены на рисунке 3 для примеси железа. Теория применима для возмущений с длиной волны больше $\lambda > \lambda_{cr}$, где λ_{cr} – характерное расстояние, на которое диффундирует частица за время $\Delta \tau$:

$$\lambda_{cr} \approx \sqrt{D \Delta \tau} = D/u_0. \quad (10)$$

Из рисунка 3 и выражения (9) видно, что при фиксированной длине волны возмущения декремент уменьшается с увеличением толщины оксидной пленки. Это может объяснять наличие инкубационного периода при зарождении нодулей, наблюдаемого на оболочках из сплава циркалой-2 в реакторах BWR и при коррозии в паре.

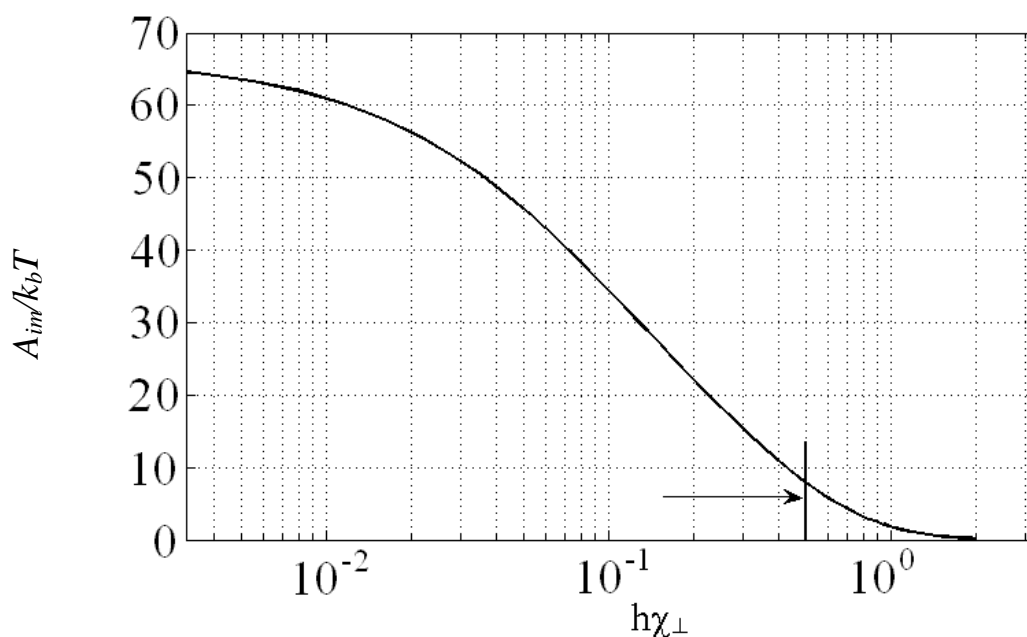


Рисунок 3 – Величина A_{im}/k_bT в формуле (9) при $T = 360$ °С для атомов железа в цирконии. Стрелкой указана область применимости модели, согласно выражению (8)

Из выражения (9) следует, что влияние легирования растет с ростом скорости диффузии добавки. В обратном предельном случае быстрой диффузии таких атомов, как железо и никель ($\lambda \ll \lambda_{cr}$), концентрация элементов вблизи фронта определяется термодинамическим равновесием. Декремент развития возмущения имеет вид:

$$\frac{\partial \tilde{l}}{\partial t} = \tilde{l} \chi_{\perp} \left(\frac{\partial u}{\partial C} \right) \alpha C_m \frac{A_{im}}{k_b T}. \quad (11)$$

На примере сплавов циркалой проведенный анализ показывает, что основное влияние на стойкость к нодулярной коррозии оказывают добавки железа и никеля. Влияние добавок железа, никеля и хрома на подавление нодулярной коррозии количественно согласуется с экспериментальными результатами. Увеличение инкремента в выражениях (9) и (11) может быть достигнуто уменьшением размера преципитатов в сплаве, поскольку известно, что концентрация атомов в матрице сплава связана с размером преципитатов.

Таким образом, модель согласуется с экспериментальными данными и может иметь практическое применение при оценке эффективности легирования сплавов для подавления нодулярной коррозии.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана и верифицирована модель равномерной коррозии цирконий-ниобиевых сплавов в реакторах ВВЭР и PWR с повышенным до 10 ppm содержанием лития в теплоносителе, которая позволяет определять толщину оксидной пленки конструктивных элементов ТВС и содержание водорода в теплоносителе с учетом температуры, легирующего состава сплава, pH теплоносителя, содержания лития и борной кислоты в теплоносителе, теплового потока и нейтронного облучения. Верификационная матрица включает данные автоклавных тестов для необлученных образцов и данные послереакторных исследований топлива, облучавшегося в исследовательских и в коммерческих реакторах. Модель используется в аттестованном проектном коде СТАРТ-3 и в топливном коде РТОП.
2. Разработана и верифицирована модель радиолиза жидкого и двухфазного теплоносителя ВВЭР, результаты расчета по которой показывают, что при наличии подкипания теплоносителя энергоблоков ВВЭР повышенной мощности концентрация кислорода в теплоносителе может заметно превышать пороговое значение 15 мг/кг. Это может создать условия, опасные с точки зрения развития нодулярной коррозии.
3. Показано, что наличие отложений на поверхности твэла, содержащих соединения бора (характерны для борно-литиевого ВХР), может приводить к интенсификации коррозии.
4. В упругом приближении определены механические напряжения в металле вблизи возмущения фронта коррозии. В рамках ранее созданного подхода это

позволило оценить влияние концентрации легирующих добавок на развитие неравномерного окисления сплавов.

5. Проведены оценки влияния легирующих добавок на стойкость циркониевых сплавов к нодулярной коррозии, которые согласуются с существующими экспериментальными данными по влиянию добавок железа, хрома и никеля на стойкость сплавов циркониевой к нодулярной коррозии.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лиханский В.В., Евдокимов И.А., Алиев Т.Н. Расчетно-теоретические подходы для прогнозирования коррозии Zr-сплавов в условиях облучения. – В сб.: тезисы докладов семинара «Теория и многоуровневое моделирование дефектов, явлений и свойств материалов ядерной техники», ВНИИНМ, Москва, 4–6 июня 2008 г., с. 11.
2. Алиев Т.Н., Евдокимов И.А., Лиханский В.В. Разработка и верификация модели радиолита теплоносителя легководных реакторов. Препринт ТРИНИТИ № 140А – Троицк: издательство ТРИНИТИ, 2009, 31 с.
3. Алиев Т.Н., Евдокимов И.А., Лиханский В.В., Махин В.М. Оценки по влиянию радиолита на коррозионную стойкость оболочек ВВЭР в условиях поверхностного кипения теплоносителя. – Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС, 2009, вып. 25, с. 96–105.
4. Likhanskii V.V., Aliev T.N., Evdokimov I.A., Kolesnik M.Yu., Zborovskii V.G. A theoretical approach to the problem of predicting corrosion properties of zirconium alloys. – In: Proc. Int. Conference “Water Reactor Fuel Performance Meeting”, Chengdu, China, 11-14 Sept., 2011, paper ID T5-005, p. 1–8.
5. Likhanski V.V., Aliev T.N., Evdokimov I.A., Kolesnik M.Yu., Zborovskii V.G., A theoretical approach to the problem of predicting corrosion properties of zirconium alloys. – In: Proc. 9th Int. Conf. “WWER Fuel performance,

- modeling and experimental support”, 17–24 Sept., 2011, Helena Resort, Bulgaria, p. 413–420.
6. Likhanskii V.V., Aliev T.N., Evdokimov I.A., Kolesnik M.Yu., Zborovskii V.G. Effect of mechanical stress on the modes of corrosion of zirconium alloys. Theoretical approach. –
In: Proc. 21th Intern. Conf. “Structure Mechanics in Reactor Technology” 2011, 6–11 Nov., New Delhi, India, Div. I: Paper ID № 810, p. 1–8.
 7. Evdokimov I.A., Likhanskii V.V., Aliev T.N., Zborovskii V.G., Kolesnik M.Y. On the problem of theoretical estimation of alloying additives effect on susceptibility of zirconium alloys to nodular corrosion. – J. Nucl. Mater., 2012, v. 424, p. 190–196.
 8. Aliev T.N., Evdokimov I.A., Likhanskii V.V., Novikov V.V., Konkov V.F., Markelov V.A., Khokhunova T.N. Integral approach to model the corrosion of zirconium components of LWR Fuel. – In: Proc. 10th Int. Conf. “WWER Fuel performance, modeling and experimental support”, 2013, 7–14 Sept., Sandanski, Bulgaria, p. 401–412.
 9. Лиханский В.В., Евдокимов И.А., Алиев Т. Н., Коньков В.Ф., Маркелов В.А., Новиков В.В., Хохунова Т.Н. Модель коррозии цирконий-ниобиевых сплавов в реакторах с водой под давлением. – Атомная энергия, 2014, т. 116, вып. 3, с. 146–151.