

Опыт обработки результатов показывает, что такая совокупность средств измерения достаточна для расчетно-экспериментального определения условий испытания, необходимых для описания состояния твэлов. Все основные параметры и характеристики предложенной методики подтверждены экспериментально.

При проведении экспериментов в каналах реактора возможны два режима охлаждения твэлов: без кризиса теплообмена и в условиях локального кризиса первого рода. Выбор режима охлаждения задается конкретной программой эксперимента.

Разработанные методика и методология проведения динамических экспериментов на реакторе МИР значительно повышают его возможности для отработки твэлов ВВЭР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nechaeva O., Medvedev A., Novikov V. и др. Researches of WWER fuel rods behaviour under RIA accident conditions. — In: Proc. of the Fifth Intern. Conf. on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. Albena, Bulgaria, 29 September — 3 October 2003, 2004, p. 309—318.
2. Гончаров А.А., Кумачев А.В., Медведев А.В. и др. Оценка разгерметизации твэлов ВВЭР в проектных авариях. — В сб.: Межд. научно-технич. конф. «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР». Подольск, 23—26 мая 2005, секция № 4, доклад № 8.
3. Способ и устройство для испытания твэлов в режиме реактивной аварии в стационарно работающем исследовательском ядерном реакторе. Патент № 2243605 от 11.02.2003. — Бюлл. «Изобретения и полезные модели», 2004, № 36, с. 980—981.

Поступила в Редакцию 19.07.06

УДК 621.039.534.63

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ГРАФИТ—НАТРИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЦЕНТРАЛЬНОЙ ПОВОРОТНОЙ КОЛОННЕ БН-600

*Козлов Ф.А., Алексеев В.В., Орлова Е.А., Гаврилова Н.В., Ковалев Ю.П.
(ГНЦ РФ — ФЭИ им. А.И. Лейтунского)*

Исследование взаимодействия графита с натрием представляет как научный, так и практический интерес. В частности, графит содержится внутри центральной поворотной колонны реактора БН-600, которая находится в непосредственном контакте с жидким натрием.

Графит характеризуется слоистой структурой. Параметры кристаллической решетки таковы: $a = 2,46 \cdot 10^{-10}$ м в плотно упакованных слоях с гексагональной структурой и $c = 6,7 \cdot 10^{-10}$ м (удвоенное расстояние между слоями) [1, 2].

Взаимодействие натрия с графитом определяется степенью упорядоченности углеродной структуры, наличием в системе примесей и пористостью [3—5]. При пропитке графита щелочной металл из пор проникает в упорядоченную структуру углеродного каркаса, образуя слоистые соединения (графитиды) вида MeC_n . Это приводит к росту расстояния между плоскостями с плотной упаковкой атомов, распуханию каркаса и образованию трещин. Максимальная степень внедрения натрия в матрицу графита соответствует химической форме NaC_8 [3].

Известно, что такие металлы, как Cu, Ag, Sn, Pb, Sb, при температуре их плавления не смачивают поверхность графита в отличие от карбидообразующих переходных металлов IV—VI групп [6]. Перенос жидкого металла в порах графита описывается зависимостью вида (аналог уравнения пропитки Вошберна [7])

$$l = -\frac{\ln(r)}{\pi r k \eta} (\Delta \lambda m - \pi r^2 \rho g) \tau^n,$$

где l — глубина пропитки; r — средний радиус капилляра; ρ — плотность металла; k — коэффициент, учитывающий скорость науглероживания жидкого металла; η — вязкость; $\Delta \lambda$ — движущая сила пропитки (связанная с поверхностным натяжением); m — коэффициент, зависящий от радиуса капилляра; τ — время пропитки; g — ускорение свободного падения; n — показатель, чаще всего близкий к 0,5.

Рассмотрим перенос жидкого натрия в глубь графита при следующих предположениях:

в начальный момент времени натрий не смачивает графит;

в течение некоторого времени натрий взаимодействует с углеродным материалом на поверхности графита, в том числе и в устьях пор, образуя в них начальный фронт менисков;

поверхность в месте контакта поэтапно переходит из лиофобного в лиофильное состояние (форма менисков в порах меняется с выпуклой на вогнутую). Натрий за счет капиллярных сил продвигается по магистральным порам, заполняя также внутренние поры;

натрий начинает внедряться непосредственно в графитовую матрицу;

натрий продолжает воздействовать на графит в зоне менисков в магистральных порах, переводя новые участки поверхности пор в лиофильное состояние. Происходит дальнейшее передвижение фронта;

процесс поэтапной пропитки повторяется;

графит набухает, иногда образуются трещины, что и приводит к приращению объема и увеличению содержания металла в образце;

процессы, протекающие в матрице, не влияют на заполнение магистральных пор.

В цилиндрических координатах объемный поток натрия от боковой поверхности образца Q_v на момент времени τ , соответствующий положению фронта менисков на координате R в форме закона Дарси (без учета сил гравитации), и объем натрия в бесконечно малом объеме образца при замене τ на $\tau + d\tau$ и R на $R + dR$ и начальных условиях $\tau = 0$, $R = R_0$ составят:

$$Q_v = J_v \Delta P = 2\pi \frac{K}{\eta} \frac{L}{\ln(R_0/R)} \Delta P;$$

$$Q_v d\tau = -2\pi L R dR \Pi,$$

где J_v — параметр переноса, (м³/с)/Па; ΔP — перепад давления, Па; K — коэффициент проницаемости графита, м²; L , R_0 — длина и радиус цилиндра, м; Π — пористость графита. Введем параметр пропитки $A_n = (K \Delta P) / (\Pi \eta)$.

Приравнявая правые части, упрощая и интегрируя в пределах от 0 до τ и от 1 до R/R_0 , получаем уравнение, связывающее время контакта и координату фронта менисков:

$$\tau = \frac{1}{4} \frac{R_0^2}{A_n} \left[2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \ln \left(\frac{R}{R_0} \right) - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + 1 \right],$$

и уравнение, связывающее время контакта и относительно содержание натрия $\delta M = M/M_0$:

$$\tau = \frac{1}{4} \frac{R_0^2}{A_n} \left[\left(1 - \frac{\delta M}{\delta M_\infty} \right) \ln \left(1 - \frac{\delta M}{\delta M_\infty} \right) + \frac{\delta M}{\delta M_\infty} \right], \quad (1)$$

где $\delta M_\infty = M_\infty/M_0$ — максимально возможное относительное содержание натрия в графите; M , M_∞ — масса натрия в момент времени τ и по окончании пропитки; M_0 — масса графита.

Анализ уравнения (1) показывает, что

$$\left[\frac{d(\delta M)}{d\tau^{0.5}} \right]_{\tau=0} = (8A_n)^{0.5} \frac{\delta M_\infty}{R_0} = B. \quad (2)$$

Подставляя A из уравнения (2) в формулу (1), получаем другой вид уравнения пропитки:

$$\tau = 2 \left(\frac{\delta M_\infty}{B} \right)^2 \left[\left(1 - \frac{\delta M}{\delta M_\infty} \right) \ln \left(1 - \frac{\delta M}{\delta M_\infty} \right) + \frac{\delta M}{\delta M_\infty} \right].$$

В общем случае предельную массу натрия в графите δM_∞ определяют три слагаемых, соответствующих нахождению натрия в порах, матрице и трещинах:

$$\delta M_\infty = \alpha_v \Pi \frac{\rho_n}{\rho_{gp}} + \alpha_{cl} \frac{\mu_n}{\mu_c} + \alpha_{tp} \frac{\rho_n}{\rho_{gp}}, \quad (3)$$

где α_v — коэффициент, учитывающий увеличение объема образца при проникновении натрия в матрицу; ρ_n/ρ_{gp} — отношение плотностей натрия и графита; α_{cl} — максимальное соотношение чисел атомов натрия и углерода в образующемся слое соединения (графитид NaC_8); μ_n/μ_c — отношение атомной массы натрия и углерода; α_{tp} — соотношение максимального объема трещин и исходного объема графита при отсутствии полного разрушения.

Представляет интерес рассмотреть экстремальные варианты протекания процесса.

Первый вариант. Скорость проникновения натрия в матрицу пренебрежимо мала по сравнению со скоростью заполнения пор (натрий за время контакта не внедряется в матрицу). В этом случае в уравнении (3) учитывается только первое слагаемое при $\alpha_v = 1$ (графит не распухает). Следует отметить, что на практике при существенно большем времени контакта натрий все же проникает в графит, вызывая его распухание.

Второй вариант. За время прохождения щелочного металла по порам элементарный объем графита полностью насыщается натрием (имеет место локальное равновесие). При этом, как показала оценка, распухание графита незначительно

влияет на сопротивление пор движущемуся натрию. В отсутствие трещин здесь играют роль первые два слагаемых с учетом $\alpha_v > 1$. В первом приближении можно принять, что система трещин элементарного объема формируется одновременно с его насыщением натрием. В этом случае следует учитывать и третье слагаемое в уравнении (3).

Третий вариант. Реальный процесс, вообще говоря, характеризуется конкретной скоростью продвижения натрия по капиллярам и его внедрения в матрицу. При этом в особенности для малых образцов графита случайное образование трещин может существенно влиять на характер взаимодействия, вследствие чего учет третьего слагаемого затруднен.

Анализ дебаеграмм [3] показал, что при насыщении графита натрием межплоскостное расстояние между углеродными сетками увеличивается от $3,35 \cdot 10^{-10}$ до $4,5 \cdot 10^{-10}$ м. Это соответствует $\alpha_v = 1,34$ и относительному изменению объема $\delta V_\infty = 0,34$. Экстраполяция данных [8—10] о расширении пирографита при его насыщении парами калия, рубидия и цезия к атомной массе натрия дала величину $\alpha_v \approx 1,5$ ($\delta V_\infty = 0,5$).

Если формально ввести понятие эффективного коэффициента диффузии, позволяющего описать перенос натрия в пористом графите за счет диффузии в приближении сплошного тела, то для цилиндра будут иметь место следующие уравнения:

$$\left[\frac{d(\delta M)}{d\tau^{0,5}} \right]_{\tau=0} = \frac{4}{\pi^{0,5}} \frac{\delta M_\infty}{R_0} D_{\text{эф}}^{0,5} = B,$$

где $D_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$, и

$$\delta M = \delta M_\infty \left\{ 1 - \sum_i \left[\left(\frac{4}{\mu_{0i}} \right) \exp \left(-\mu_{0i} \frac{D_{\text{эф}}}{R_0^2} \tau \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где μ_{0i} — корни функции Бесселя нулевого порядка.

Очевидно, что перенос натрия при малом времени можно определять как через параметр пропитки A_n , так и через эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эф}}$. При этом $D_{\text{эф}}/A_n = \pi/2 \approx 1,6$.

Для исследований был взят графит марки ГМЗ, аналогичный используемому в БН-600.

При продувке образца графита аргоном было найдено, что коэффициент проницаемости $K = 1,65 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. Измерения пористости ($\Pi = 0,24$) позволили определить характерный радиус магистральных пор $r \approx 4$ мкм. С учетом параметров модели структуры пор (три взаимно перпендикулярные связанные системы каналов) расчетный размер гранул составляет $a \approx 24$ мкм.

В целях изучения особенностей процесса проникновения жидкого металла в графит проведены две серии опытов в условиях полного погружения образцов и дополнительный эксперимент в условиях контакта одной из торцевых поверхностей цилиндрического образца с натрием.

Оценка содержания натрия в графите после выдержки в течение 48, 69 и 400 ч в статических условиях при 320—520 °С (серия 1) проводилась на цилиндрических образцах диаметром от 3 до 25 мм и длиной до 100 мм. В опытах использовали натрий как в состоянии поставки, охлажденный перед заполнением емкости до 150 °С, так и очищенный в стенде.

В опытах по оценке кинетики взаимодействия при малом времени контакта (серия 2) были использованы образцы размером 6×25 мм двух типов, вырезанные из исходного блока перпендикулярно и параллельно его оси. Кассету с образцами графита погружали в натрий при 350 °С, периодически извлекали из натрия, охлаждали в инертной среде и брали на анализ один образец каждого типа. Таким образом, для каждой последующей пары образцов возрастало число циклов разогрев—охлаждение. Количество натрия в данных образцах определяли двумя способами: по изменению массы после механической зачистки от капель натрия в аргоновой камере и путем выщелачивания натрия водой с последующим титрованием раствора и определения избыточной массы отмытого и просушенного образца по отношению к начальной. Результаты выщелачивания характеризовали количество натрия в порах и трещинах, определение избыточной массы — количество натрия, проникшего в матрицу.

На рис. 1 приведены данные, полученные при пропитке графита ГМЗ как в условиях погружения, так и при контакте с паровой фазой натрия.

Результаты серии 1 свидетельствуют, что в случае погружения прирост массы образцов графита составляет $\delta M \approx 0,125$ —0,21. Аналогичное содержание натрия в графите наблюдается и при погружении части образца. При контакте образцов только с паровой фазой скорость проникновения натрия в несколько раз меньше, чем при контакте с жидкостью.

Следует отметить, что количество натрия в полностью заполненных порах соответствует $\delta M \approx 0,14$. Поэтому все более высокие значения указывают, что натрий либо проник в графитовую матрицу, либо находится в образовавшихся трещинах.

Данные изменения массы образцов графита второй серии испытаний, проведенных при 350 °С в диапазоне времени от 0 до 69 ч, и результатов выщелачивания из них натрия во всем временном диапазоне хорошо согласуются между собой и подчиняются зависимости

$$\delta M = 6 \cdot 10^{-4} \tau^{0,5}, \quad (5)$$

где τ выражено в секундах.

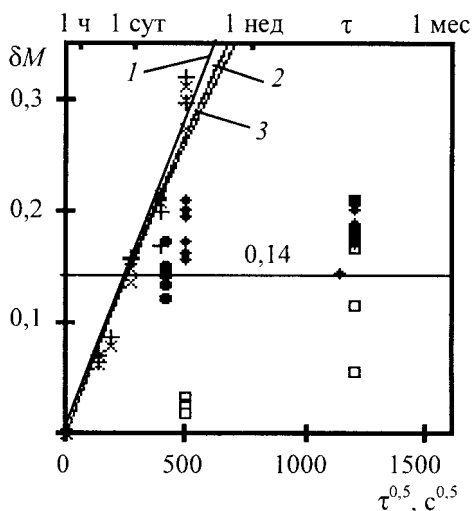
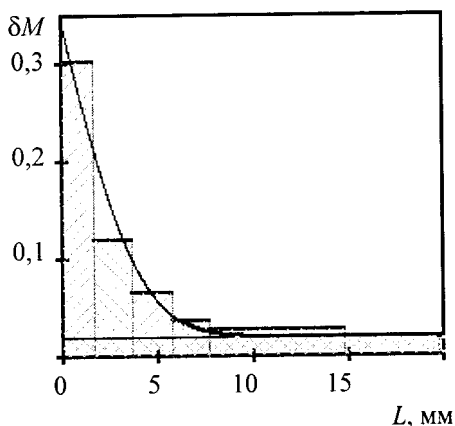


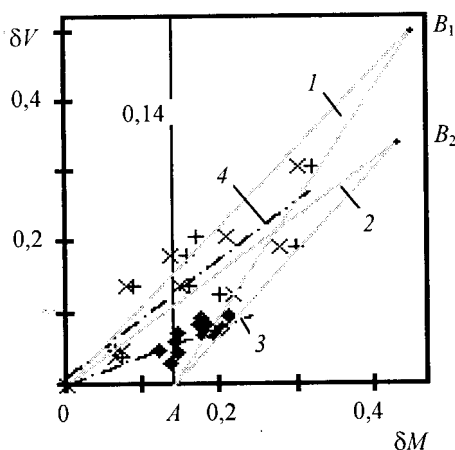
Рис. 1. Изменение относительного содержания натрия в графитовых образцах при их контакте с натрием: 1 — $\delta M = 6 \cdot 10^{-4} \tau^{0,5}$; 2, 3 — аппроксимация по формуле пропитки и диффузионная соответственно: • — $d = 10$ —16 мм (диаметр образца графита), $t = 430$ °С; ♦ — 10—25 мм, 500—520 °С; ■ — 16—25 мм, 480 °С, частичное погружение; □ — в порах (серия 1); ×, + — по изменению массы и химическому анализу (серия 2)



Р и с. 2. Гистограмма (экспериментальные данные выщелачивания натрия из графита в воду) и аппроксимация (с использованием эффективного коэффициента диффузии) распределения натрия в графитовом образце размером 20×45 мм после контакта его торца с натрием при 500 °С в течение 69 ч

кого натрия при 500 °С и выдерживался в таком положении в течение 69 ч. Содержание натрия в локальных пробах графита после разрезки образца оценивали по количеству металла, переходившего в раствор при выщелачивании. На приведенной гистограмме ширина каждого столбика равна толщине соответствующей части образца (рис. 2).

Аппроксимацию опытных данных в форме зависимости, соответствующей распределению концентрации вещества по глубине при его диффузии в полубесконечном теле



Р и с. 3. Зависимость между относительным изменением объема образцов графита и прироста их массы при контакте с натрием: 1, 2 — априорные зоны для точек $\alpha_v = 1,5$, $\alpha_v = 1,34$; 3 — $\delta V = 0,4\delta M$ (серия 1); 4 — $\delta V = 0,82\delta M$ (серия 2); ♦ — серия 1; ×, + — по изменению массы и химическому анализу (серия 2)

Если принять, что при пропитке образцов прирост массы δM_∞ может достигнуть максимального значения 0,5, то расчет по уравнениям (3) и (4), (5) дает значение параметра пропитки $A_n \approx 0,16 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эф}} \approx 0,26 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Если же использовать максимальное наблюдавшееся значение $\delta M_\infty = 0,32$, то A_n и $D_{\text{эф}}$ составят $0,5 \cdot 10^{-11}$ и $0,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно.

Эксперимент для оценки характера распределения натрия при его переносе в графите выполняли с использованием образца размером 20×45 мм, боковая поверхность и свободный торец которого были защищены от воздействия среды металлической оболочкой. Образец открытым торцом касался жидкого

$$\delta M = \delta M_\infty \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[0,5L(D_{\text{эф}}\tau)^{-0,5} \right] \right\},$$

проводили путем варьирования параметров δM_∞ и $D_{\text{эф}}$ до достижения приемлемого взаимного расположения кривой и площадок гистограммы. В результате найдено, что при $\delta M_\infty \approx 0,32$ коэффициент $D_{\text{эф}} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, что соответствует параметру пропитки $A_n \approx 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Аппроксимацию зависимости между относительным приращением объема графита и содержания натрия в нем $\delta V(\delta M)$ проводили в предположении, что натрий, находящийся в порах графита, не оказывает прямого влияния на размеры графитовых образцов.

На рис. 3 приведены результаты экспериментов и априорные оценки места нахождения точек зависимости $\delta V(\delta M_\infty)$. Они пред-

ставляют собой треугольные зоны, ограниченные сторонами $0 — A$ (заполнение пор без внедрения натрия в матрицу), $0 — B_1, B_2$ (процесс в приближении локального равновесия), $A — B_1, B_2$ (внедрение натрия в матрицу после заполнения пор). При этом координата точки B вариативна в соответствии с принимаемыми допущениями относительно δM_∞ . B_1 соответствует $\delta M_\infty = 0,45$, $B_2 — \delta M_\infty = 0,43$. Точки первой серии расположены достаточно компактно и могут быть аппроксимированы прямой $\delta V = 0,4\delta M$. Следует отметить, что их основное количество располагается в зоне $\delta M > 0,14$. Это означает, что в условиях опытов натрий локализуется не только в порах графита, но и в матрице (трещинах).

Экспериментальные точки второй серии занимают зону, ограниченную координатами от 0,062 до 0,32 по δM и от 0,036 до 0,306 по δV . Эти точки аппроксимируются прямой, выходящей из начала координат под углом, тангенс которого определяется как $\delta V/\delta M = 0,85$. Формально протекание процесса близко к второму варианту. Большой разброс точек может свидетельствовать о влиянии случайного образования трещин на изменение объема графита.

Различие в поведении образцов двух серий, по-видимому, связано не только с особенностями прочностных свойств разных образцов, но и с возможными отклонениями в упорядоченности структуры, с разным отношением поверхности пор к их объему, а также с разной степенью загрязнения натрия кислородом и наличием термокачек (серия 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I. М.: Metallurgizdat, 1950.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физмат. лит., 1961.
3. Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е. Сложные соединения графита со щелочными металлами. — Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 9, с. 1568—1592.
4. Salzano F., Aronson S. Stability of phases in cesium-graphite system. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 6, p. 221—227.
5. Каландаришвили А.Г. Источники рабочего тела для термоэмиссионных преобразователей энергии. М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Metallurgia, 1981.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.
8. Гвардцители И.Г., Каландаришвили А.Г., Чилингаришвили П.Д., Шартава Ш.Ш. Исследование процесса расширения пирографита при насыщении парами цезия. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, вып. 1, с. 217—218.
9. Гвардцители И.Г., Зайцев В.П., Каландаришвили А.Г., Чилингаришвили П.Д. Исследование процесса расширения пирографита при насыщении парами рубидия. — Там же, 1976, т. 50, вып. 11, с. 2926.
10. Гвардцители И.Г., Каландаришвили А.Г., Чилингаришвили П.Д. Кинетика взаимодействия в системе цезий—графит. — Там же, 1977, т. 51, вып. 8, с. 2132.

Поступила в Редакцию 2.05.06