

том, что изменение длины и диаметра оболочек твэлов обусловлено вакансионным распуханием стали;

существует корреляция между изменением размеров твэлов и колебанием содержания бора, ванадия и кобальта в партиях оболочечных труб различных плавок, использованных при их изготовлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роль быстрых реакторов в решении проблем ядерной энергетики. Аналитический обзор. М., ЦНИИАтоминформ, 2002. 30 с.
2. Казачковский О.Д., Матвеев В.И., Троянов М.Ф. Определение характеристик воспроизводства ядерного топлива в быстрых реакторах. — Атомная энергия, 1987, т. 62, вып. 6, с. 371—375.
3. Решетников Ф.Г., Митенков Ф.М., Троянов М.Ф. Состояние и перспективы разработки радиационно-стойких конструкционных материалов для активных зон реакторов на быстрых нейтронах. — В сб.: Радиационное материаловедение. Труды Межд. конф. по радиационному материаловедению. Алушта, 22—25 мая 1990, т. 1. Харьков, 1990, с. 15—23.
4. Дмитриев В.Д., Поролло С.И., Воробьев А.Н., Бибилашвили Ю.К. Исследование распухания и механических свойств оболочек твэлов из стали ЧС-68 после облучения в реакторе БН-600 до повреждающей дозы 87,5 сна. — Там же, т. 3, с. 49—55.
5. Агеев В.С., Митрофанова Н.М., Боголепов М.Г. и др. Микролегирование аустенитной стали ЧС-68 бором с целью повышения ее радиационной стойкости. — Там же, т. 3, с. 27—34.
6. Налесник В.М., Сагарадзе В.В., Барсанов В.И. и др. Исследование эффективности способов подавления радиационного распухания в аустенитных сталях типа 16-15 при их облучении быстрыми нейтронами. — Там же, т. 2, с. 27—34.
7. Жилкин А.С., Старков О.В., Шестопалов Е.В. К вопросу о примесях в реакторных сталях. — Атомная энергия, 1982, т. 52, вып. 4, с. 261—262.
8. Агеев В.С., Голованов В.Н., Повстанко А.В. и др. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры облученных оболочек твэлов из аустенитных и ферритно-мартенситной стали. — В сб.: Радиационное материаловедение. Труды Межд. конф. по радиационному материаловедению. Алушта, 22—25 мая 1990, т. 3. Харьков, 1990, с. 119—126.
9. Вотинов С.Н., Прохоров В.И., Гринчук П.П. и др. О влиянии бора, распределенного по границам зерен, на высокотемпературные свойства облученных сталей. — Атомная энергия, 1969, т. 27, вып. 6, с. 506—510.
10. Козлов А.В., Коростин О.С., Огородов А.Н., Чуев В.В. Исследование состояния твэлов ТВС с оболочками из стали ЧС-68, отработавших в реакторе БН-600 в течение 4 микрокампаний. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2(63), с. 163—172.
11. Брюшкова С.В., Аверин С.А., Кинев Е.А. и др. Эволюция кратковременных механических свойств стали ЧС-68 при высокодозном облучении. — Там же, с. 253—258.
12. Митрофанова Н.М., Боголепов М.Г., Решетников Ф.Г. и др. Аустенитная сталь. Патент РФ 2 068 022. МПК⁶ С 22 С 35/38. — Бюл. изобрет., 1996, № 29, с. 192.

Поступила в Редакцию 24.11.06

УДК 621.039.546:620.193.2

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МИКРОТВЭЛОВ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Филиппов Г.А., Гришанин Е.И., Лебедев Ю.Е., Трубачев В.М., Фальковский Л.Н., Фонарев Б.И.
(ВНИИАМ)

В настоящее время проявляется большой интерес к возможности радикального повышения экономичности, безопасности и надежности работы АЭС за счет использования легководного теплоносителя со сверхкритическими параметрами — давление $\geq 22,1$ МПа, температура $\geq 374,5$ °С [1—4]. Такой подход обосновывается необходимостью увеличения экономичности АЭС, что возможно только за счет повышения параметров теплоносителя. При температуре теплоносителя на выходе из реактора ~ 550 °С к.п.д. станции может достигать 45% и более.

Важным физическим свойством теплоносителя со сверхкритическими параметрами является непрерывность фазового состояния. В критической точке исчезают различия между жидкостью и ее паром, значение теплоты испарения обращается в нуль. Эти свойства являются важными для уменьшения неравномерности энерговыделения в объеме активной зоны, получения необходимого водно-уранового соотношения, обеспечения устойчивости потока теплоносителя и решения других проблем, возникающих при наличии фазовых переходов.

Несмотря на очевидные преимущества повышения начальных параметров теплоносителя, при технической реализации этого подхода возникает большое число проблем:

высокая чувствительность к неравномерности тепловыделения, обусловленная значительным (до 2400 кДж/кг) приращением энтальпии (в ВВЭР ~200 кДж/кг). При равных коэффициентах неравномерности ВВЭР и реактора со сверхкритическим давлением теплоносителя температура оболочек твэлов может превышать 1100 °С;

сильное изменение плотности замедлителя-теплоносителя при прохождении через активную зону, что приводит к большому изменению ядерного соотношения замедлителя и топлива, соответственно спектр нейтронов становится более высокоэнергетическим. Возникает необходимость ввода дополнительных каналов или полостей с водой, т.е. пространственного и функционального разделения замедлителя и теплоносителя;

обеспечение коррозионной стойкости и прочности конструкционных материалов при высокой температуре и давлении теплоносителя;

возможный перенос продуктов коррозии и деления в турбоустановку, что требует повышенной чистоты теплоносителя.

Затруднительным представляется решить эти проблемы, используя традиционные конструкции активной зоны реактора с ТВС со стержневыми твэлами и стальными оболочками. Требуется новые технические решения.

На наш взгляд, наиболее эффективно решить перечисленные проблемы может конструкция активной зоны реактора АЭС, выполненная на основе микротвэлов, которые непосредственно охлаждаются теплоносителем-замедлителем сверхкритического давления с продольно-поперечным направлением движения. При этом одновременно повышается безопасность АЭС как при нормальных режимах работы реактора, так и при возникновении тяжелых проектных и гипотетических аварийных ситуаций [2].

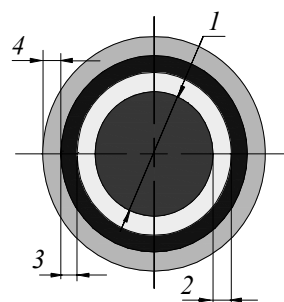
Применение микротвэлов позволяет снизить удельные капитальные затраты на 1 кВт установленной мощности реакторной установки за счет отказа от сооружения второй защитной оболочки реакторного отделения, упрощения систем безопасности, уменьшения стоимости ТВС, так как в них отсутствуют циркониевые

или стальные оболочки твэлов. Особенно ощутимо снижаются капитальные затраты при исполнении реакторной установки по одноконтурной схеме, так как отсутствие парогенераторов и уменьшение оборудования систем безопасности существенно сокращают размеры защитной оболочки.

Использование микротвэлов позволяет преодолеть присущие традиционным реакторам с легководным теплоносителем и стержневыми твэлами трудности, связанные с возникновением кризиса теплообмена в отдельных участках активной зоны вследствие неравномерности тепловыделения, так как активная зона с микротвэлами имеет существенно большую поверхность теплообмена и соответственно низкий поток тепла с единицы поверхности. При этом температура топливного сердечника микротвэла мало отличается от температуры теплоносителя [5—7].

Одной из основных задач, возникающих при создании легководных реакторов с теплоносителем сверхкритических параметров (давление 25—28 МПа, температура ~550 °С), является обеспечение высокой коррозионной стойкости наружного защитного покрытия микротвэла, так как именно оно служит защитой от выхода газообразных радиоактивных продуктов деления в теплоноситель, воспринимая все внешние и внутренние нагрузки и напряжения. Конструкция микротвэла с многослойной оболочкой показана на рис. 1.

Одним из наиболее освоенных материалов оболочек является карбид кремния. В работе [8] приводятся результаты исследования коррозии микротвэлов с защитным слоем из карбида кремния в воде и паре давлением до 18 МПа при 350—950 °С и продолжительности испытаний до 12 тыс. ч. При обработке экспериментальных данных и выводе температурно-временной зави-



Р и с. 1. Принципиальная конструкция микротвэла: 1 — диоксид урана; 2, 3 — пористый и плотный пироуглерод соответственно; 4 — карбид кремния

симости в качестве основных были приняты следующие положения. Коррозионный процесс развивается по параболическому закону с заметным замедлением во времени, образующийся при длительном окислении карбида кремния слой оксида кремния может растрескиваться и частично отслаиваться, интенсивность растворения оксида кремния в воде и паре незначительна, процесс коррозии в существенной степени не зависит от давления теплоносителя.

Уравнение для определения глубины коррозии в зависимости от абсолютной температуры и времени имеет вид [8]

$$\Delta h^{2,7} = 7,95 \cdot 10^8 (-\exp 43\,000/RT)\tau, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; τ — время, ч.

О коррозионной стойкости карбида кремния в водной среде сверхкритического давления в настоящее время имеются только ограниченные сведения. Например, есть результаты коррозионных испытаний образцов из карбида кремния продолжительностью до 240 ч в воде сверхкритического давления при 360 °С [9]. Дается сравнительная оценка коррозионной стойкости образцов, изготовленных по различной технологии. Показано, что уменьшение массы образцов на первых этапах испытаний происходило замедленно по параболическому закону. Затем наблюдалось ускорение процесса коррозии вследствие повреждения защитной пленки из оксида кремния. К сожалению, данными [9] трудно воспользоваться для количественной оценки коррозионных потерь оболочки микротвэлов, а также для установления предельной рабочей температуры их эксплуатации.

Для решения указанных задач в настоящей статье предлагается модель коррозии наружного покрытия микротвэла из карбида кремния с использованием термической диссоциации воды. Эта модель учитывает как собственно коррозию, так и растворение защитной пленки из оксида кремния, образующейся в процессе коррозии. На основании предлагаемой модели получена полуэмпирическая формула, позволяющая оценить коррозионные потери (глубину коррозии) наружного защитного слоя карбида кремния микротвэлов в зависимости от продолжительности их эксплуатации, температуры и давления теплоносителя. При выводе формулы на первом этапе были определены константы скоростей

коррозии карбида кремния при разной температуре. Такое определение проводилось на базе экспериментальных коррозионных потерь в воде и паре, полученных в работе [8].

В общем виде коррозионную потерю (изменение массы), отнесенную к единице площади поверхности образца какого-либо вещества, в том числе и карбида кремния в зависимости от времени и температуры можно представить в виде выражения

$$m/s = K_T C_P f(\tau),$$

где K_T — константа скорости реакции, определяющей процесс коррозии; C_P — концентрация реагирующего компонента, растворенного в воде; τ — время; $f(\tau)$ — множитель, описывающий замедление процесса коррозии во времени (определяется эмпирически).

Продифференцировав уравнение, получим

$$dm/sd\tau = K_T C_P df(\tau)/d\tau.$$

Если $\tau = 0$, $df(\tau)/d\tau = 1$, то K_T является константой скорости коррозии карбида кремния, которая определяется в следующем порядке.

Термическая диссоциация воды может происходить как минимум по трем направлениям [10]:

1) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{+} \text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Константы прямой (+) бимолекулярной и обратной (–) тримолекулярной реакций определяются по формулам $K_1^+ = 2,5 \cdot 10^{13} (-\exp 105\,800/RT)$; $K_1^- = 1,5 \cdot 10^{17} T^{-2}$;

2) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{+} \text{H}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$. $K_2^+ = 2,75 \cdot 10^{14} (-\exp 109\,000/RT)$; $K_2^- = 2,75 \cdot 10^8$;

3) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{+} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. $K_3^+ = 3,5 \cdot 10^9 (-\exp 110\,000/RT)$; $K_3^- = 1,3 \cdot 10^8 \times (-\exp 21\,000/RT)$.

В реакциях по всем трем направлениям вода выступает не только как реагирующий агент, но и как третье тело, которое обладает энергией, достаточной для разрыва химической связи, но в процессе реакций не претерпевает превращений. Концентрация других подобных агентов по сравнению с концентрацией воды пренебрежимо мала.

Далее каждое направление термоллиза рассматривается независимо. Принимается, что термоллиз происходит в условиях стехиометрии (при отсутствии начального избытка продуктов термоллиза) и стационарности (равенство скоростей прямой и обратной реакции). В результате приближенного решения системы кинетических уравнений для каждого направления термоллиза воды получаем:

$$\begin{array}{lcl} \text{направление} & 1 & \text{---} \quad C_{\text{H}} = C_{\text{OH}} \cong \\ & & \cong \sqrt{(K_1^+/K_1^-)C_{\text{H}_2\text{O}(\text{O})}}; \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{направление} & 2 & \text{---} \quad C_{\text{H}_2} = C_{\text{O}} \cong \\ & & \cong \sqrt{(K_2^+/K_2^-)C_{\text{H}_2\text{O}(\text{O})}}; \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{направление} & 3 & \text{---} \quad C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cong \\ & & \cong C_{\text{H}_2\text{O}(\text{O})} \sqrt{K_3^+/K_3^-}. \end{array}$$

Здесь C_{H} , C_{OH} , C_{H_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — концентрация продуктов термоллиза воды; $C_{\text{H}_2\text{O}(\text{O})}$ — концентрация (молярная плотность воды), которая определяется из известных данных об удельном объеме при давлении и температуре коррозионных испытаний.

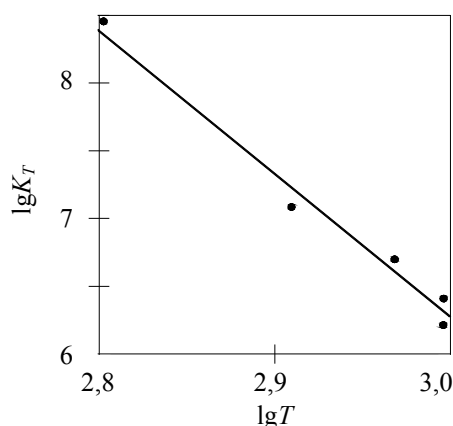
Скорость коррозии при фиксированных временных условиях испытаний $dm/(s\Delta\tau) \cong \Delta m/(s\Delta\tau)$. Откуда константа скорости коррозии определяется по формуле $K_T = [\Delta m/(s\Delta\tau)]C_P$, где C_P — концентрация потенциального реагирующего продукта термоллиза воды.

Для рассматриваемого интервала температуры (350—700 °C) было принято, что хотя бы один продукт термической диссоциации воды по всем направлениям является реакционноспособным по отношению к карбиду кремния. Поэтому суммарная константа скорости коррозии K_T определяется как частное от деления скорости коррозии на суммарную концентрацию диссоциированной воды (полусумму концентраций по всем направлениям диссоциации).

Температурная зависимость константы скорости коррозии карбида кремния в воде и водяном паре в интервале 350—700 °C выражается в виде $K_T = 6,55 \cdot 10^{32} T^{-8,84}$. Графическое изображение этой зависимости приведено на рис. 2.

Скорость коррозии определяется по выражению $\Delta m/(s\Delta\tau) = 6,55 \cdot 10^{32} C_P T^{-8,84}$.

Анализируя эти зависимости, следует отметить, что с ростом температуры, несмотря на



Р и с. 2. Температурная зависимость константы скорости коррозии карбида кремния

уменьшение константы K_T , скорость коррозии увеличивается. Это является следствием доминирующего увеличения концентрации реагирующих продуктов термоллиза воды.

При оценке коррозионных потерь слоя карбида кремния на микротрещинах аппроксимация по всем экспериментальным точкам, полученным при испытаниях [8], приводит к выражению $m/s = K_T C_P (-\exp 0,024\tau^{0,5})$.

Поскольку масса одного моля карбида кремния на 1 м² поверхности равна 40 г/м², плотность $3,2 \cdot 10^6$ г/м³, коррозионная потеря одного моля с 1 м² соответствует глубине коррозии $40/(3,2 \cdot 10^6) = 12,5 \cdot 10^{-6}$ м = 12,5 мкм. В соответствии с этим уменьшение толщины слоя карбида кремния, связанное с коррозией в воде и паре, в зависимости от температуры, давления — концентрации продуктов термоллиза воды и продолжительности эксплуатации микротрещин можно оценивать, используя следующее выражение:

$$\Delta h = 12,5 K_T C_P \tau \exp(-0,024\tau^{0,5}). \quad (2)$$

Как было указано, следствием коррозии карбида кремния является не только образование пленки оксида кремния, но и ее растворение (отслоение). Эти процессы имеют тенденцию, подобно коррозии карбида кремния, к замедлению во времени, что может быть связано с превращением оксида кремния в менее растворимые формы, отложением на пленке малорастворимых продуктов коррозии металлов, а также наличием на поверхности микротрещин углерода. Углерод является либо продуктом коррозии карбида кремния, либо может присутствовать на микротрещинах после их изготовления.

Коррозионные потери слоя карбида кремния, связанные с растворением или отслоением оксидной пленки, аппроксимируются выражением

$$m_p/s = -1080T^{1/2}C_0\tau[-\exp(0,086\tau^{1/3} + 32\,360/RT)]. \quad (3)$$

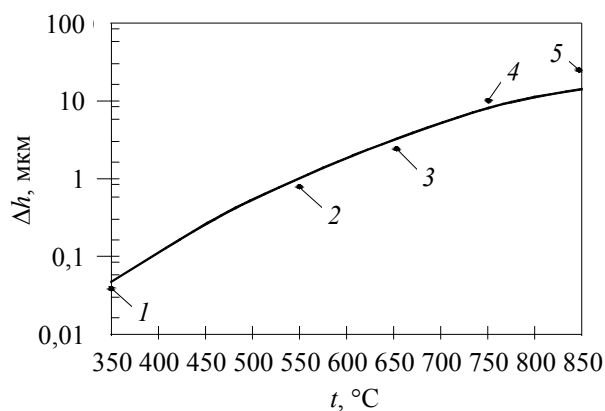
Выражение (3) является константой скорости процесса растворения (отслоения) пленки оксида кремния. Эта константа, полученная в соответствии с законом Аррениуса, учитывает изменение (уменьшение) скорости процесса со временем и прямым образом зависит от концентрации C_0 (давления среды).

Формула для определения уменьшения толщины слоя карбида кремния, связанного с растворением и отслоением оксидной пленки, может быть получена путем умножения выражения (3) на 12,5:

$$\Delta h_p = 13\,500T^{1/2}C_0\tau[-\exp(0,086\tau^{1/3} + 32\,360/RT)].$$

Результаты оценки глубины коррозии карбида кремния по формуле (2) были сопоставлены с аналогичными результатами, полученными в соответствии с формулой (1), при выводе которой не учитывалось влияние давления теплоносителя.

Из анализа рис. 3 следует качественное соответствие результатов, полученных по формулам (1), (2). Хорошая сходимость данных была выявлена и при другой более продолжительной выдержке, включая 10 тыс. ч. Исходя из этого, можно заключить, что эмпирическое выражение (2) является корректным и может быть использовано для оценки глубины коррозии оболочек



Р и с. 3. Расчетная температурная зависимость глубины коррозии покрытия карбида кремния при продолжительности эксплуатации 500 ч, определенная по формуле (1) без учета давления среды (—) и формуле (2) при давлении

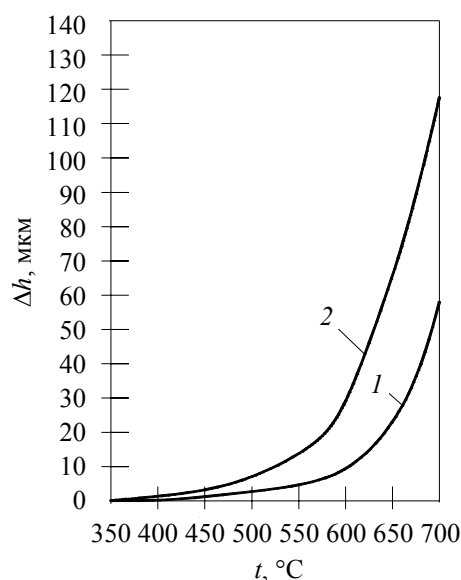
18 (1), 10 (2), 5 (3), 3,25 (4), 1,75 МПа (5)

микротрещин из карбида кремния в интервале 350—700 °С при докритическом давлении теплоносителя.

Очевидно, используя выражение (2), результаты экспериментов можно экстраполировать на большее давление для оценки вероятных коррозионных потерь микротрещин в водном теплоносителе сверхкритического давления. Температурная зависимость глубины коррозии покрытия из карбида кремния в водной среде давлением 26 МПа, построенная в соответствии с формулой (2) для продолжительности эксплуатации микротрещин 10 тыс. ч (расчетного срока службы), приведена на рис. 4.

Как следует из рис. 4, при 350 °С глубина коррозии в водной среде высокого и сверхкритического давления примерно одинакова и мала (0,15—0,17 мкм). С повышением температуры до 500 °С разница в коррозионных потерях возрастает — в первом случае глубина коррозии за 10 тыс. ч составляет 1,15 мкм, во втором — 6 мкм. При 700 °С глубина коррозии равна 95 и 118 мкм соответственно.

На базе полученных расчетных данных может быть определена предельно допустимая температура эксплуатации микротрещин с наружным покрытием из карбида кремния в теплоносителе сверхкритического давления. При



Р и с. 4. Расчетная температурная зависимость глубины коррозии покрытия карбида кремния на микротрещинах при продолжительности эксплуатации 10 тыс. ч, давлении 16 (1) и 26 МПа (2)

этом было принято допущение, что за расчетный

срок службы, равный 10 тыс. ч, глубина коррозии (относительное уменьшение толщины) защитного слоя не должна превышать 10% его исходной толщины. Например, для шарового микротвэла диаметром 1 мм с покрытием толщиной 50—60 мкм вероятная глубина коррозии покрытия за 10 тыс. ч эксплуатации в теплоносителе давлением 26 МПа при 500 °С составит 6 мкм. В данном случае указанная температура может быть принята за предельно допустимую.

Следует отметить, что расчетная оценка глубины коррозии и предельно допустимой температуры, при которых микротвэлы могут быть работоспособными при длительной нормальной эксплуатации, нуждается в экспериментальном подтверждении. Для такой проверки во ВНИИАМ создан экспериментальный стенд и разработаны программа и методика испытаний и исследований коррозионной стойкости и целостности микротвэлов в среде сверхкритического давления. Кроме того, необходимо отметить, что надежность, долговечность и предельно допустимая рабочая температура микротвэлов при их эксплуатации в среде сверхкритического давления могут быть повышены путем применения защитных покрытий, обладающих более высокими, чем исследованное, антикоррозионными, прочностными и пластическими свойствами. К материалам таких покрытий, по-видимому, можно отнести пироглерод и соединения карбида кремния с углеродом. Окончательный вывод о применимости тех или иных покрытий микротвэлов можно будет сделать только после проведения реакторных испытаний.

Таким образом, разработанная модель процесса коррозии защитного покрытия из карбида кремния на микротвэлах учитывает как собственно коррозию, так и растворение слоя оксида кремния, образующегося при коррозии. Эмпирически определены численные коэффициенты этой модели, учитывающие влияние температуры, концентрации продуктов диссоциации воды (давления среды) и продолжительность эксплуа-

носителя 26 МПа предполагается, что предельной температурой, при которой микротвэлы могут быть работоспособными по условиям коррозии при нормальной эксплуатации продолжительностью до 10 тыс. ч, является температура 500 °С. Эта оценка нуждается в экспериментальном подтверждении.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 05-02-08049 офи_э.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oka Y., Skuarer D., Sckulenberg T. e.a. High performance light water reactor. — Nucl. Engng Design, 2003, v. 221, p. 167—180.
2. Филиппов Г.А., Фальковский Л.Н., Гришанин Е.И. и др. Перспективы создания прямоточного корпусного реактора с перегревом пара. — Атомная энергия, 2006, т. 100, вып. 3, с. 197—204.
3. Mukahara T. Core design of high-temperature fast reactor cooled by super critical ligh water. — An. Nucl. Energy, 1999, v. 26, p. 1423—1436.
4. Кириллов П.Л. Сверхкритические параметры — будущее реакторов с водным теплоносителем и АЭС. — Атомная техника за рубежом, 2001, № 6, с. 3—8.
5. Беркович В.Н., Малышев А.Б., Швыряев Н.В. Создание энергоблоков АЭС с реакторами ВВЭР нового поколения. — Теплоэнергетика, 2003, № 11, с. 2—9.
6. Lauret P., Scheider D. Progress in planning the European Pressurised Water Reaktor (EPR). — Nucl. Europe Wordscan, 2001, Januar—February, p. 7—10.
7. Филиппов Г.А., Богоявленский Р.Г., Авдеев А.А. Перспективы создания прямоточных микротвэльных ядерных реакторов с перегревом пара. — Тяжелое машиностроение, 2002, № 1, с. 7—11.
8. Филиппов Г.А., Гришанин Е.И., Кондитеров М.В. и др. Исследование коррозионной стойкости оболочек микротвэлов из карбида кремния и пироглерода применительно к условиям работы легководных реакторов АЭС. — Атомная энергия, 2006, т. 101, вып. 4, с. 270—278.
9. Kum W., Hwang H., Park J., Ryu W. Corrosion behaviours of sintered and chemically vapor deposited silicon carbide ceramics in water to 360 °C. — J. Mater. Sci. Let., 2003, № 22, p. 581—584.
10. Димитров В.И. Простая кинетика. М.: Наука (Сиб. отд.), 1982.

Поступила в Редакцию 4.12.06

тации на процесс коррозии. На основании расчетной оценки коррозионных потерь защитной оболочки при рабочем давлении водного тепло-