

УДК 669.296:621.039.546.3

EDN XKEBPR

Анализ коррозионного поведения оболочек из сплава Э110 в условиях реакторов атомных ледоколов и атомных станций малой мощности

Г.В. Кулаков, Ю.В. Коновалов, А.В. Ватулин, А.А. Косауров, С.А. Ершов, Е.В. Майников, А.В. Козлов, В.И. Сорокин, А.М. Савченко
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
GeVKulakov@bochvar.ru, YuVKonovarov@bochvar.ru

Рассмотрено коррозионное поведение оболочек дисперсионных твэлов из циркониевого сплава Э110 под облучением в различных условиях:

- в реакторах атомных ледоколов;
- в реакторах АСММ;
- в исследовательских реакторах типа МИР.

Главной особенностью указанного коррозионного поведения оболочек твэлов в условия атомных ледоколов является переход с течением времени от равномерной к язвенной коррозии, причем наибольшие повреждения наблюдаются в нижней части твэлов. Предложено возможное объяснение специфического коррозионного поведения оболочек твэлов. Проведены эксперименты в подтверждение этого предположения.

Ключевые слова: циркониевый сплав, дисперсионный твэл, облучение, коррозионная стойкость, атомный ледокол, атомная станция малой мощности, послереакторные исследования

Analysis of corrosion behavior of cladding made OF 110 alloy under conditions of reactors of nuclear icebreakers and low-power nuclear power plants

G.V. Kulakov, Y.V. Konovarov, A.V. Vatulin, A.A. Kosaurov, S.A. Ershov, E.V. Maynikov, A.V. Kozlov, V.I. Sorokin, A.M. Savchenko
JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
GeVKulakov@bochvar.ru, YuVKonovarov@bochvar.ru

The corrosion behavior of the claddings of dispersion fuel elements made of zirconium alloy E110 under irradiation in various conditions is considered:

- in the reactors of nuclear icebreakers;
- in the reactors of low power nuclear plant;
- in the research reactors of the MIR type.

The main feature of the specified corrosion behavior of the claddings of fuel elements under conditions of nuclear icebreakers is a transition with time from uniform to pitting corrosion, with the greatest damage observed in the lower part of the fuel elements. A possible explanation for the specific corrosion behavior of the claddings of fuel elements is proposed. Experiments to confirm this assumption have been carried out.

Key words: Zr alloy, dispersion fuel element, irradiation, corrosion resistance, atomic icebreaker, low power nuclear power plant, post-irradiation examinations

Коррозионное поведение оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях реакторов атомных ледоколов

Циркониевый сплав Э110 широко применяется в качестве оболочечного материала элементов активных зон транспортных реакторов [1-3]. Успешно завершилась эксплуатация в реакторах атомных ледоколов десяти комплектов активных 14-10-3, тринадцати 14-10-3М, четырех 14-10-3МП [4, 5].

Коррозионное поведение сплава Э110 под облучением имеет сложный характер и зависит от большого числа факторов. Главной его особенностью в условиях ледокольных активных зон является переход с течением времени от равномерной к язвенной коррозии оболочек. Косвенным свидетельством развития очаговой (язвенной) коррозии оболочек является рост концентрации аммиака в теплоносителе первого контура.

Результаты эксплуатации и послереакторных исследований топливных элементов с оболочками из циркониевого сплава Э110 показывают, что их работоспособность может быть ограничена в связи с развитием на оболочках язвенной коррозии. На рис. 1 представлено типичное коррозионное язвенное повреждение оболочки твэла из сплава Э110 после эксплуатации в реакторе атомного ледокола.

Основные результаты по коррозионному поведению оболочек твэлов из сплава Э110 в реакторах атомных ледоколов, полученные в результате послереакторных исследований, а именно: распределение максимальной по ТВС толщины оксида по высоте твэла, приведены на рис. 2. Особенностью коррозионного поведения оболочек из сплава Э110, выявленной при послереакторных исследованиях твэлов ледокольных активных зон, является распределение глубины коррозии по высоте (длине) с максимумом в нижней части твэла.

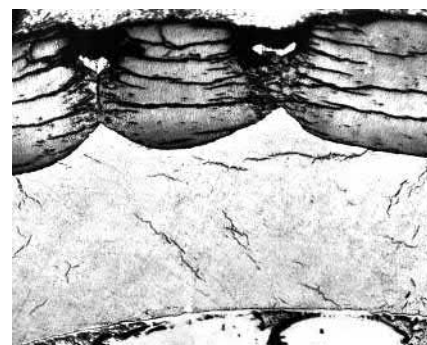


Рис. 1. Типичное коррозионное язвенное повреждение оболочки твэла из сплава Э110 после эксплуатации в реакторе атомного ледокола

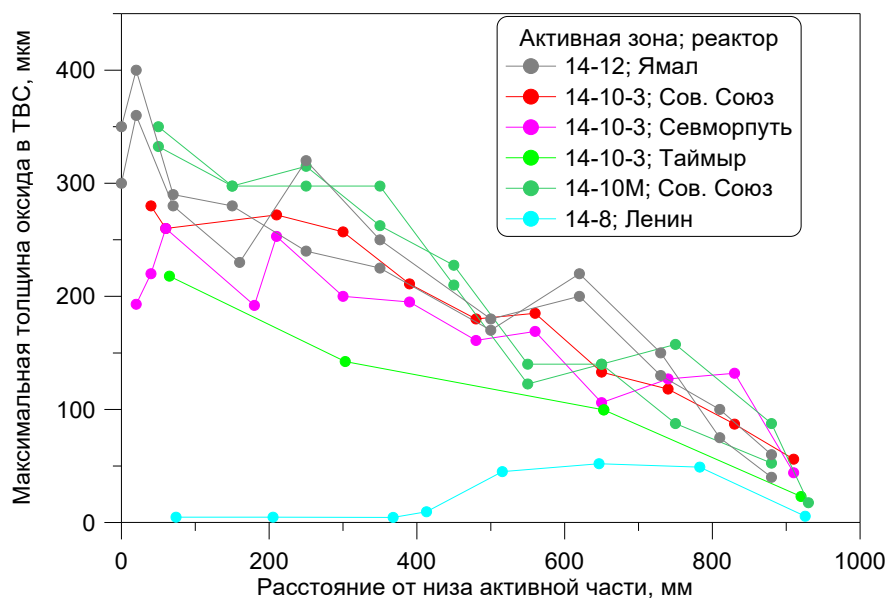


Рис. 2. Распределение максимальной толщины оксида по высоте твэлов ледокольных активных зон

Степень взаимодействия теплоносителя с оболочкой твэла должна увеличиваться с повышением температуры воды и интенсивности теплового потока, зависящего, в свою очередь, от интенсивности деления. То есть максимальное взаимодействие должно достигаться или в середине по высоте твэла, где поток максимальный, или в верхней части твэла на выходе из активной зоны, где температура воды максимальна. Это характерно для всех активных зон коммерческих водоводяных реакторов.

Спецификой активных зон атомных ледоколов и АСММ является применение теплоносителя с аммиачным водно-химическим режимом с азотной системой компенсации давления и наличием поверхностного кипения теплоносителя. Добавка аммиака к воде не оказывает существенного влияния на коррозионное поведение циркониевых сплавов (в отличие от литиевого режима регулирования активностью в зарубежных реакторах типа PWR и BWR).

В активных зонах атомных ледоколов и АСММ распределение теплового потока и температуры воды по высоте активных зон практически такое же, как в коммерческих реакторах. Однако максимальное взаимодействие происходит при входе в активную зону (рис. 2), что противоречит указанным распределениям теплового потока и температуры теплоносителя.

По данным АО «ОКБМ Африкантов», не должно наблюдаться поверхностного кипения в нижней части твэлов активных зон 14-10-3 на высоте до 400 мм в течение всего срока эксплуатации при любых уровнях мощности реактора. Это указывает на возможное влияние каких-то иных условий эксплуатации ледокольных активных зон (но не поверхностного кипения) на коррозионное поведение оболочек твэлов из сплава Э110 в нижней части активной зоны.

Косвенной характеристикой коррозионного повреждения оболочек является увеличение концентрации аммиака в теплоносителе. На рис. 3 представлена динамика изменения концентрации аммиака в теплоносителе активных зон 14-10-3М и 14-10-3МП, завершивших эксплуатацию в течение последнего времени. Отмечено, что колебание концентрации аммиака в основном в диапазоне 30-60 мг/кг происходит достаточно долго. Начиная со времени работы на мощности 23000-25000 ч наблюдается ускоренный рост концентрации аммиака (принято считать, что это свидетельствует о начале язвенной коррозии оболочек из циркониевого сплава Э110). Зафиксировано превышение концентрации аммиака 100 мг/кг, что выше принятой в ОСТе нормы на качество воды.

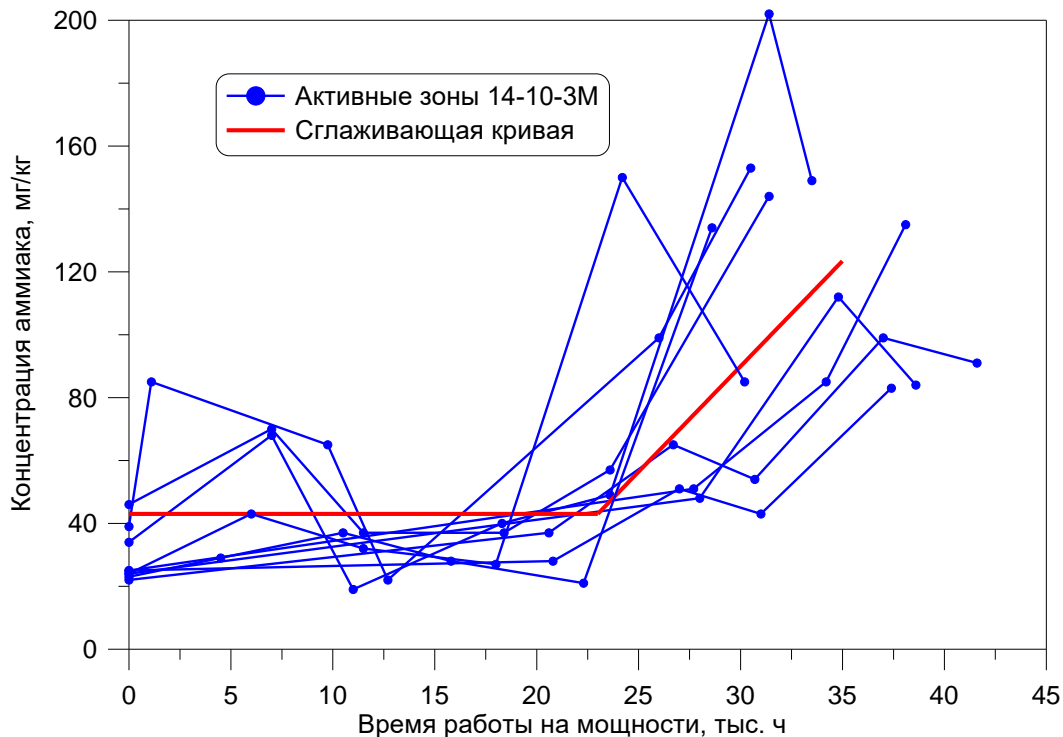


Рис. 3. Изменение концентрации аммиака в теплоносителе в процессе эксплуатации активных зон 14-10-3М

Коррозионное поведение оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях реактора мир

Для выяснения характера коррозионного поведения оболочек из сплава Э110 под облучением в реакторе МИР были проведены реакторные испытания петлевой тепловыделяющей сборки (ПТВС) 14-14, содержащей полномасштабные твэлы с оболочками из этого сплава, с последующими послереакторными исследованиями.

Основные сведения об условиях реакторных испытаний:

- Характерный / максимальный тепловой поток – 1,15 / 1,35 МВт/м²;
- Характерная / максимальная линейная мощность – 245 / 285 Вт/см;

- Максимальное накопление осколков деления, 1,015 г/см³ (151 МВт-сут/кг U);
- Водно-химический режим – аммиачный.

В результате послереакторных исследований ПТВС 14-14 был выявлен существенно иной характер распределения толщины оксида по высоте твэла, что свидетельствует о качественно различных условиях облучения в реакторе МИР и реакторе атомного ледокола. В нижней части твэлов ПТВС 14-14 (где в условиях активных зон атомных ледоколов наблюдалась максимальная язвенная коррозия) отмечалась преимущественно равномерная коррозия (рис. 4 и 5). В центральной зоне присутствует неравномерная оксидная пленка, о чем свидетельствуют многочисленные пики на диаграммах.

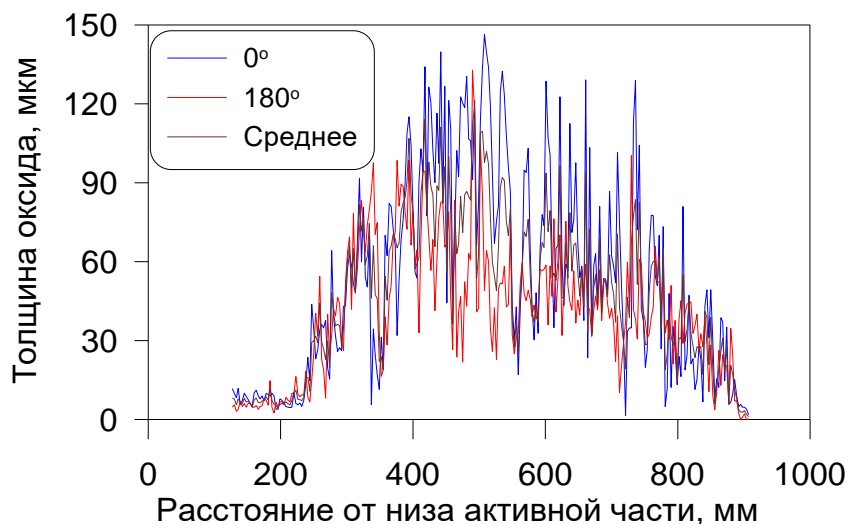


Рис. 4. Типичное распределение толщины оксидной пленки по длине твэла внешнего ряда ПТВС 14-14

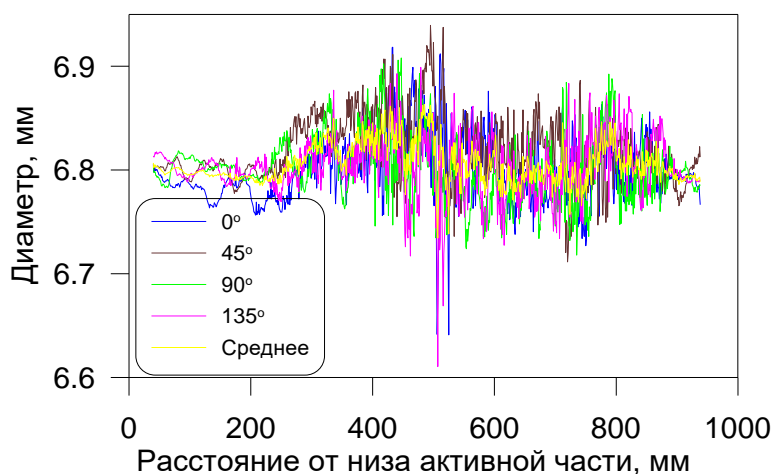


Рис. 5. Типичная профилометрия твэла внешнего ряда ПТВС 14-14

Следует отметить, что в ходе исследования был также проведен анализ возможного влияния специфики технологии изготовления твэлов на коррозионное поведение под облучением и работоспособность их оболочек из сплава Э110. При изготовлении твэлов в АО «МСЗ» было опробовано несколько вариантов модификации технологии. Твэлы, полученные по модифицированным технологиям, облучались в составе ПТВС 14-14 наравне с твэлами, полученными по штатной технологии. Существенной разницы в их коррозионном поведении обнаружить не удалось.

Отметим, что отсутствие максимума коррозии в нижней части твэлов, облученных в реакторе МИР, наблюдалось и ранее. Пример приведен на рис. 6. На поверхности нижней части оболочек твэлов (до 300 мм от низа) ПТВС КЛТ-40, облучавшихся в реакторе МИР в течение 26300 ч, отмечено образование лишь тонкой равномерной оксидной пленки толщиной 3-5 мкм.

Коррозионное поведение оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях реакторов патЭС «академик ломоносов»

К настоящему времени успешно завершена эксплуатация двух головных активных зон в составе реакторных установок РУ-1 и РУ-2 ПАТЭС «Академик Ломоносов» [6-8]. Энерговыработка составила 1,98 и 2,05 ТВт·ч, время работы на мощности – 25100 и 27400 ч соответственно. Все показатели радиационной безопасности РУ-1 и РУ-2 находятся в норме.

Динамика изменения концентрации аммиака в теплоносителе активных зон ПАТЭС «Академик Ломоносов», приведенная на рис. 7, отличается от динамики для атомных ледоколов (рис. 3). Происходит колебание концентрации, в основном в диапазоне 20-30 мг/кг, при этом не наблюдается стадии перехода к ускоренному росту концентрации. Это позволяет предположить, что язвенная коррозия на оболочках твэлов активных зон ПАТЭС «Академик Ломоносов» отсутствует.

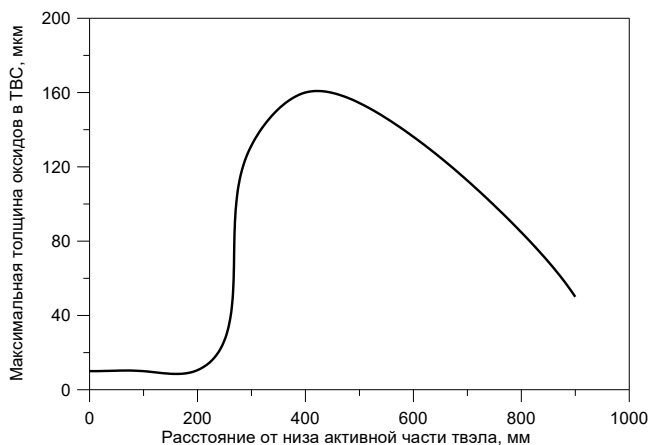


Рис. 6. Распределение максимальной толщины оксида по высоте твэлов ПТВС КЛТ-40, облученной в реакторе МИР

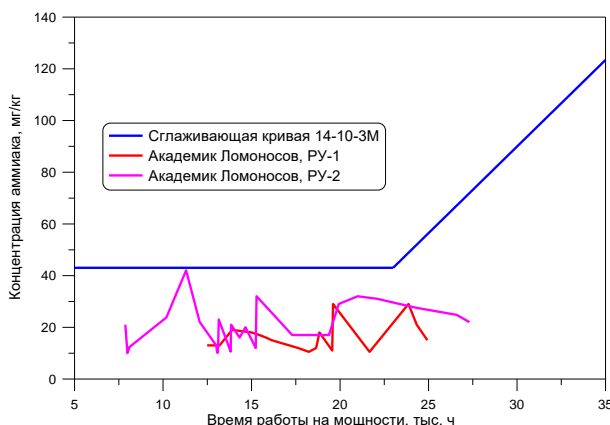


Рис. 7. Зависимость концентрации аммиака в теплоносителе первого контура от времени работы на мощности в сравнении с характерными ледокольными активными зонами

Возможные причины anomального коррозионного поведения циркониевого сплава Э110 в условиях реакторов атомных ледоколов

Причина указанного anomального коррозионного поведения сплава Э110 в условиях реакторов атомных ледоколов до сих пор до конца не выяснена. Маловероятно, что это связано с влиянием водно-химического режима. Так как при любом химическом составе теплоносителя коррозия будет всегда повышаться с увеличением температуры и теплового потока.

Можно предположить, что имеет место влияние типа активной зоны. На ледоколах активная зона канальная (КЛТ-40), а на атомной станции малой мощности «Академик Ломоносов» – кассетная (КЛТ-40С). Однако активная зона на исследовательском стенде МИР в НИИАРе не отличается от ледокольной. Активная зона ледокола «Ленин» также канальная, но на ней нодулярная коррозия практически отсутствует. Кроме того, не отмечен этот эффект и в реакторе РБМК с оболочками из сплава Э110, активная зона которого также канальной конструкции.

По нашему мнению, причину такого коррозионного поведения можно связать с различной химической активностью воды на входе и выходе из активной зоны, которая определяется не только температурой, но и внутренней энергией, то есть интенсивностью колебаний атомов. В работе [9] отмечено значительное увеличение аксиальной скорости потока теплоносителя в нижней части пучка твэлов.

Помимо нагрева воды путем тепловыделения от твэлов, что определяет стандартный равномерный режим окисления по длине оболочек твэлов, как и в коммерческих реакторах, свой вклад в энергетику воды вносит центробежный насос, который находится на входе в активную зону. Его мощность достаточно велика, что позволяет прокачивать воду через активную зону с большой скоростью.

Насос производит проталкивание воды вращающимися лопатками насоса, что приводит к увеличению внутренней энергии воды за счет происходящих в ней кратковременных неравновесных микроструктурных изменений, а также растворения микропузырьков газа (азота) в воде. Это приводит к появлению неупорядоченности в воде, увеличению ее теплосодержания, а также увеличению средней теплоемкости энтропии воды. В свою очередь, всякая неупорядоченность связана с поглощением энергии [10], определяя тем самым удельную теплоем-

кость (тепловая разупорядоченность). Тем самым энтропия смещения связывается с энергией и колебательной энтропией.

В ходе этого процесса - появления и смешения различных микроструктурных энергетических состояний в воде - происходит уменьшение температуры Дебая и, как следствие, увеличение амплитуды колебаний атомов и, в конечном счете, их химической активности (рис. 8) [11-14].

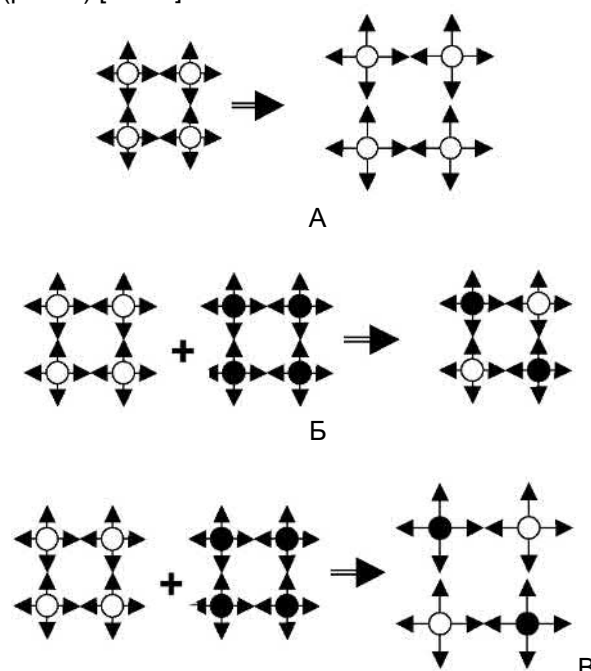


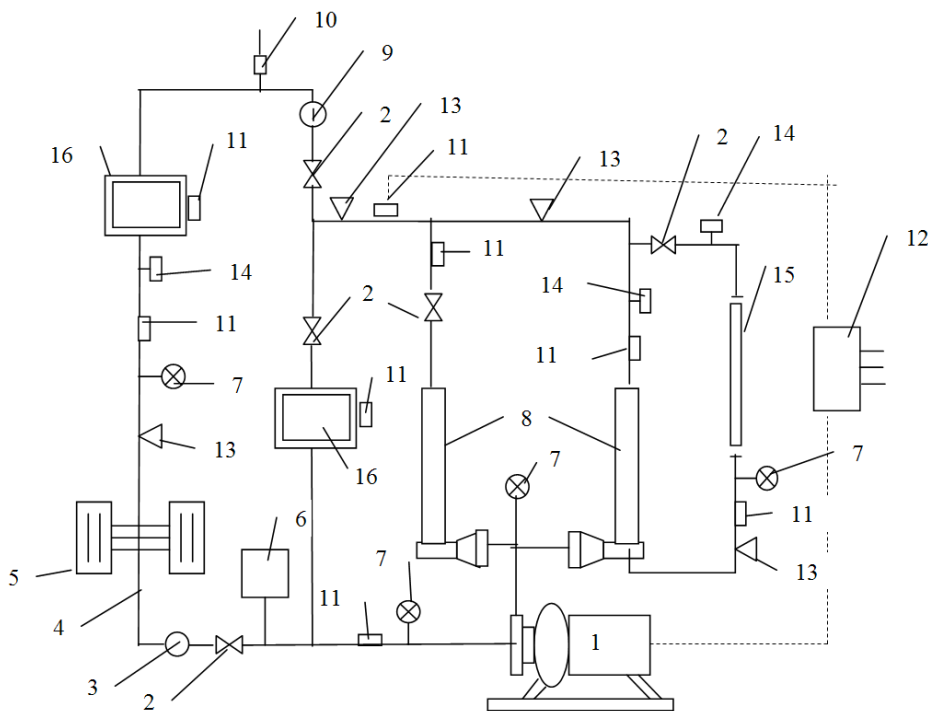
Рис. 8. Схематические иллюстрации изменения энтропии при нагреве тел и смешении:

Таким образом, кратковременное неравновесное увеличение теплосодержания воды на выходе из насоса попадает на нижнюю часть оболочек твэлов и усиливает их взаимодействие с водой до прихода в равновесие по мере движения вдоль твэлов.

Для проверки этой гипотезы были проведены эксперименты на специально сконструированном стенде для генерации энтропийных и антиэнтропийных потоков [14]. В его состав входит центробежный насос электрической мощностью 37 кВт, производительностью около 100 м³/ч и частотой 2900 оборотов в минуту. Внешний вид стенда представлен на рис. 9, а его схема на рис. 10.



Рис. 9. Внешний вид рабочей части стенда



- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> 1. Электронасос 2. Запорная арматура 3. Сетчатые фильтры 4. Трубопровод 5. Радиатор 6. Расширительный бак 7. Манометр 8. Теплогенератор | <ul style="list-style-type: none"> 9. Циркуляционный насос 10. Воздухосборник 11. Термодатчик (регулятор и измеритель температуры) 12. Шкаф управления 13. Измеритель расхода воды 14. Кран слива воды 15. Вставка из кварцевого стекла 16. Теплообменник (изолированный бак с водой) |
|--|---|

Рис. 10. Схема испытательного стенда на базе вихрегенератора НТК-3 электрической мощностью 37 кВт

В составе первого контура испытательного стенда находятся два вихревых гидродинамических тепловых генератора: один стандартной конструкции, другой - экспериментальный, в ко-

тором можно менять режимы его работы, энергию, скорость и форму потока воды и вихря. В нем также вмонтирован байпас для создания противотока воды, как в трубе Ранка. Для полу-

чения полной информации и проведения различных экспериментов стенд оснащен датчиками температур, давления, расхода воды, устройствами для регулирования подачи и забора воды с целью анализа ее физико-химических, бактериологических и радиоактивных свойств. Также в нем размещены вставки в трубопроводы для воздействия на воду электрическим, магнитным и электромагнитным полем разной интенсивности.

Конструкция стенда позволяет менять скорость, давление, вихревые и кавитационные эффекты и другие параметры его работы, а также вводить в воду разные добавки, в том числе и газовые, которые за счет энергии воды сразу же в ней растворяются, изменяя ее структуру.

Скорость потока воды, в зависимости от режима, изменялась от 3 до 7 м/сек, что позволяло воде совершать полный цикл внутри стенда примерно дважды за секунду. Давление при разных режимах менялось от 0,5 до 10 атмосфер.

Основной полученный результат состоит в следующем [13-15]: при включении насоса температура воды повышается, но не сразу, а только через 3-5 секунд, если вода без добавок. При добавлении в воду воздуха (от 1 до 5% по объему) указанный инкубационный период может возрастать до 10-30 секунд, пропорционально количеству введенного в воду воздуха.

Воздух за счет циркуляции и давления принудительно растворяется в воде, в ней идут структурные изменения с увеличением внутренней энергии. Поэтому в начальный момент вся накачиваемая насосом энергия поглощается водой и она не нагревается. Однако при этом энергия колебаний атомов воды и их химическая активность увеличивается в соответствии с законом сохранения энергии.

Каким же образом этот эффект может быть применен к активным зонам?

Дело в том, что в большей степени он проявляется сразу после выхода из насоса. Потом уже, далее, вода постепенно приходит в равновесное состояние. И если центробежный насос расположен близко к входу в активную зону, то самая большая химическая активность воды достигается в нижней части твэлов, что и приводит к усилению коррозии.

Закачка центробежным насосом энергии в воду с растворенным в ней азотом создает неравновесное состояние, которое потом достаточно быстро исчезает. Однако энергетически активная вода успевает дойти до нижнего конца твэлов в активной зоне реактора КЛТ-40.

Нужно отметить, что в дореакторных условиях не удается получить язвенную коррозию сплава Э110 в аммиачном водно-химическом режиме. По-видимому, это связано с тем, что в реакторных условиях происходит радиолиз воды. Это и приводит к интенсификации коррозии. Другие гипотезы, направленные на объяснение специфического коррозионного поведения оболочек твэлов из сплава Э110 в реакторах атомных ледоколов, приведены в работе [16]:

- влияние технологии изготовления твэлов;
- возможное кипение теплоносителя в нижней части активной зоны;
- косвенное влияние топлива (топливо атомных ледоколов/топливо на основе диоксида урана);
- влияние аммиачного водно-химического режима, а также азота, используемого для компенсации давления;
- специфика активной зоны ледоколов.

Скорее всего, действует комплекс причин, и влияние центробежного насоса является возможным добавочным фактором, интенсифицирующим коррозию в нижней части оболочек твэлов.

Выводы

Основным недостатком оболочек дисперсионных твэлов из сплава Э110 является их склонность к язвенной коррозии в условиях транспортных активных зон (аммиачный ВХР с азотной системой компенсации давления и наличие поверхностного кипения теплоносителя).

Коррозионное поведение оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях активных зон атомных ледоколов отличается от коррозионного поведения этих оболочек в условиях испытаний реактора МИР и ПАТЭС «Академик Ломоносов».

Предложена гипотеза, свидетельствующая о том, что специфическое коррозионное поведение оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях активных зон атомных ледоколов частично связано с закачкой энергии центробежным насосом в воду с растворенным в ней азотом. Происходит увеличение энергии колебаний атомов воды, кратковременно повышается ее химическая активность, и тем самым в воде создается высокоэнергетическое неравновесное состояние, приводящее к усилению коррозии на входе в активную зону.

Список литературы

- 1 Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981, 232 с.
- 2 Никулина А.В. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2004, № 11, с. 8-12
- 3 Никулина А.В. Циркониевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2003, № 8, с. 7-13
- 4 Кабин С.В., Турусов А.Ю. Реакторные установки для атомных ледоколов. Опыт создания и современное состояние. *Атомная энергия*, 2020, т. 129, вып. 1, с. 29-37
- 5 Самойлов О.Б., Романов А.И., Галицких В.Ю., Захарычев А.А., Морозов О.А., Митрофанов А.В., Силаев В.Ю. Анализ опыта эксплуатации активных зон атомных ледоколов первого поколения. База данных в обоснование и развитие новых атомных ледоколов и плавучих энергоблоков. *Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ*, 2023, № 3 (33), с. 16-24
- 6 Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В., Ватулин А.В., Косауров А.А., Ершов С.А., Майников Е.В., Сорокин В.И., Козлов А.В. Завершение эксплуатации твэлов реакторной установки плавучей теплоэлектростанции «Академик Ломоносов». *Атомная энергия*, 2024, т. 136, вып. 3-4, с. 120-123
- 7 Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В., Ватулин А.В., Косауров А.А., Ершов С.А., Майников Е.В., Сорокин В.И., Козлов А.В. Плавучая теплоэлектростанция «Академик Ломоносов». Опыт разработки твэлов, текущее состояние, перспективы. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2023, вып. 4 (120), с. 138-148
- 8 Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В., Ватулин А.В., Косауров А.А., Ершов С.А., Майников Е.В., Козлов А.В., Сорокин В.И. Результаты разработки тепловыделяющих элементов для активных зон ПЭБ и АСММ. Тезисы докладов XII Международной конференции по реакторному материаловедению, Казань, 1-5 июля 2024 г., с. 81-82
- 9 Дмитриев С.М., Демкина Т.Д., Добров А.А., Доронков Д.В., Пронин А.Н., Рязанов А.В. Исследование особенностей течения теплоносителя на воде в ТВС реактора РИТМ атомного ледокола. *Атомная энергия*, т. 136, вып. 3-4, с. 113-117
- 10 Котрелл А.Х. *Строение металлов и сплавов*. М.: Металлургиздат, 1961, с. 196-201
- 11 Савченко А.М., Коновалов Ю.В. Сопоставление традиционного и классического подходов ко второму закону термодинамики и фазовым равновесиям. *Вопросы материаловедения*, 2019, № 3 (99), с. 29-37
- 12 Савченко А.М., Коновалов Ю.В., Лаушкин А.В. Первый и второй законы термодинамики: взаимосвязь, «несогласованность», скрытые эффекты. *Вопросы материаловедения*, 2020, № 1 (101), с. 63-73
- 13 Савченко А.М., Коновалов Ю.В., Лаушкин А.В. Изменение характера межатомной связи при образовании твёрдых и жидких растворов. Взаимосвязь колебательной и конфигурационной энтропии и их физическая интерпретация. *Вопросы материаловедения*, 2021, № 1, с. 28-40
- 14 Савченко А.М. Энергетическая природа конфигурационной энтропии. Генерация энтропийных и антиэнтропийных потоков. Изд. LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, Saarbrücken, 2015. - 51 с.
- 15 Савченко А.М. Взаимосвязь Конфигурационной энтропии, материи и Физического Вакуума, *Атомная Стратегия*, С-Петербург, Выпуск 78, 26-30. 2015
- 16 Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В., Ватулин А.В., Косауров А.А., Ершов С.А., Майников Е.В., Козлов А.В., Сорокин В.И., Савченко А.М. Коррозионное поведение оболочек из сплава Э110 в условиях реакторов атомных ледоколов и атомных станций малой мощности. *Атомная энергия*, 2025, т. 138, вып. 1-2, с. 28-31

Поступила в редакцию / Received 09.06.2025

Поступила после рецензирования / Revised 17.06.2025

Принята к публикации / Accepted 01.12.2025