

MECHANISM OF INTERNAL CORROSION OF ZIRCONIUM ALLOY Zr1Nb IN FUEL ELEMENTS

Hapon Yu.K., Kalugin V.D, Kustov M.V., Kamyshan I.I.

National University of Civil Defense of Ukraine , Kharkiv,

Chernishevskya Str. 94, 61023

The presented ideas about kinetics of zirconium alloy dissolution under conditions of hydrodynamic mass transfer of reagents and products in the interphase layer. Modeling of the process of electrochemical corrosion of Zirconium alloys in the hydrodynamic mode allows the most reliable quantitative study of the transfer of reagents and metal products in the liquid medium and to analyze the electrochemical processes of interaction of medium components with the material of fuel elements in an atomic reactor. Therefore the purpose of researches is to establish conditions of critical kinds of electrochemical destructions which take place on external and internal surfaces of fuel elements during their operation.

Keywords: atomic reactor, electrochemical corrosion, fuel elements, Zirconium alloys

МЕХАНІЗМ ВНУТРІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СПЛАВУ ЦИРКОНІЮ Zr1Nb В ТВЕЛАХ

Гапон Ю.К., Калугін В.Д., Кустов М.В., Камишан І.І.

Національний університет цивільного захисту України, Харків,

Вул. Чернишевська 94, 61023

Викладені уявлення про кінетику розчинення сплаву Цирконію в умовах гідродинамічного масопереносу реагентів і продуктів в міжфазному шарі. Моделювання процесу електрохімічної корозії сплавів Цирконію в гідродинамічному режимі дозволяє найбільш достовірно кількісно вивчити перенос реагентів і продуктів метала в рідкому середовищі та проаналізувати електрохімічні процеси взаємодії компонентів середовища з матеріалом ТВЕЛів в атомному реакторі [1]. Тому метою дослідження є встановлення

умов кінетики процесу електрохімічного руйнування, що має місце на зовнішній та внутрішній поверхнях ТВЕЛів в процесі їх експлуатації.

Задачею дослідження є визначення ролі кисню в сплавах, воді та парі на швидкість електрохімічної корозії та складання електрохімічного ланцюга можливого електрохімічного процесу на зворотній стороні ТВЕЛу.

1. Методика експерименту

Швидкість окислення сплавів цирконію в парі визначалась методом безперервного зважування. Схема установки, що застосовувалась, приведена на рис. 1.

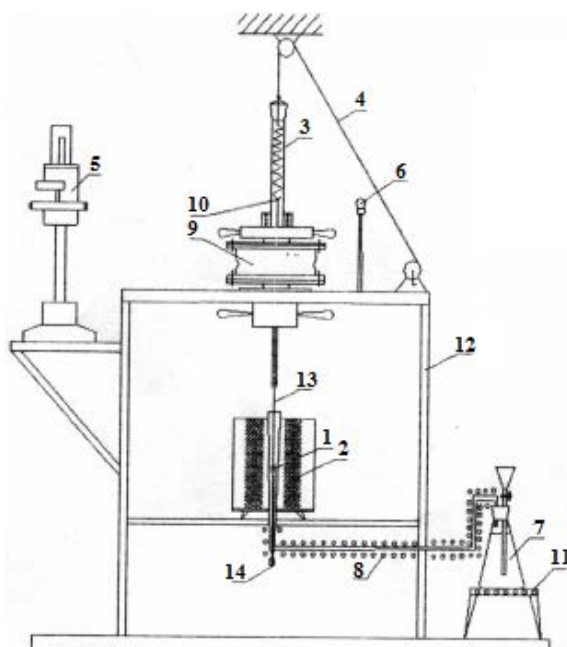


Рис. 1. Схема установки для високотемпературних досліджень в парах води процесу корозії труб з цирконієвих сплавів

(1 – зразок; 2 – піч нагріву зразка; 3 – кварцова пружина терезів; 4 – трос блок відкриття пробка і підйому пружина зі зразком; 5 – мікрокатетометр КМ-6; 6 – лампочка підсвічування; 7 – кварцова колба з дистильованою водою; 8 – піч підігріву паропровідної трубки; 9 – вузол кріплення скляних труб; 10 – підвіс нитку і точка візування катетометри; 11 – піч нагріву колби; 12 – станина установки; 13 – нитка підвісу зразок; 14 – введення термопар в піч)

2. Результати експерименту та їх обговорення

Нами було проведено тривалі корозійні дослідження сплавів при 350°C в воді. Склад води за основними добавками відповідав теплоносію реактора

ВВЕР-1000 [2]. Тривалі випробування сплавів проведені протягом 1000 год. Результати тривалих випробувань сплавів при 350°C показано на рис.2.

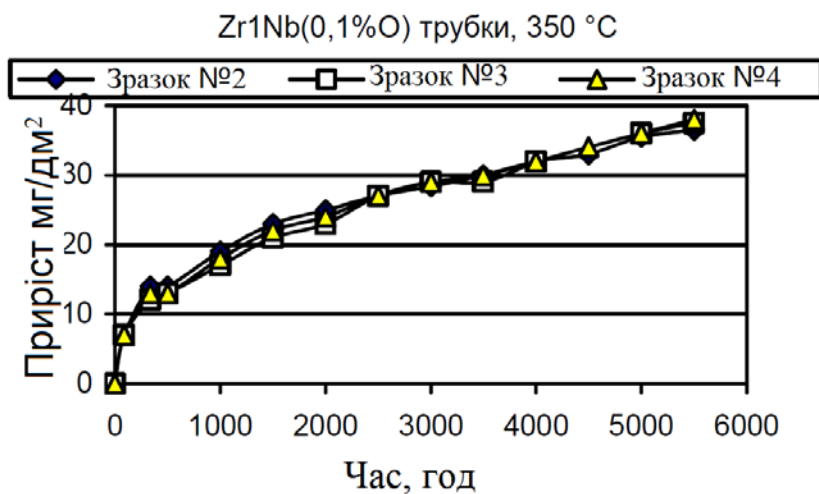


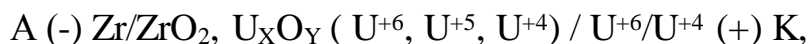
Рис. 2. Кінетика окислення в високотемпературній воді 3-х зразків труб із сплавів Zr1Nb і E110 за температури 350°C

Встановлено, що рН середовища впливає на корозію Zr сплавів в H_2O при температурах 300-360°C. Протягом проходження корозії утворюються заряджені частини такі як ZrO_2 , $Zr(OH)_3^+$, $Zr(OH)_4$, $Zr(OH)_5^-$. Сполука ZrO_2 представляє собою оксидну плівку, тому швидкість корозії в широкому діапазоні рН майже не змінюється. Якщо розглядати гідроксокомплекси $Zr(OH)_3^+$, $Zr(OH)_4$, $Zr(OH)_5^-$, то вони підвищують рівень рН і інтенсивність корозії збільшується.

Особливістю даного дослідження є врахування великої хімічної активності Цирконію при взаємодії з іншими хімічними елементами. Він за певних умов вступає в реакцію з киснем, азотом, воднем, галогенами, а також - Цезієм, Телуrom та іншими елементами, які можуть накопичуватися в середині ТВЕЛів.

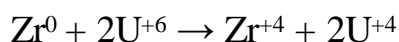
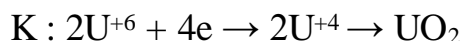
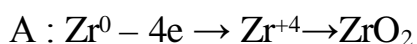
На наш погляд, не виключені ефекти внутрішньої корозії ТВЕЛів, наприклад за рахунок активного кисню, який утворюється в наслідок радіолізу та дифундує на внутрішню стінку ТВЕЛів в умовах високих температур та тиску. При цьому утворюється плівка ZrO_2 , товщина якої 6-10 мкм.

Внутрішні корозія ТВЕЛів - це проблемне питання. На підставі аналізу хімічного стану компонентів ТВЕЛу (UO , UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , U_2O_5), висловлено уявлення про можливості утворення на внутрішній стінці ТВЕЛів (Zr - сплави) корозійного короткозамкненого гальванічного елемента, електрохімічний ланцюг якого має такий вигляд:



при цьому протікає твердофазна реакція між оксидами Урану та Цирконію.

Напівреакції на електродах можуть бути записані таким чином, за умови, що $E^0_{Zr^0/Zr^{+4}} \ll E^0_{U^{+6}/U^{+4}}$



В результаті запропонованої гіпотези про можливі взаємодії між оксидами Урана і Цирконію утворюється подвійні або потрійні змішані оксидні сполуки різного типу, наприклад $nZrO_2$, mUO_2 і тд.

3. Висновок

Сформовано уявлення про утворення на внутрішній стінці корозійного короткозамкненого гальванічного елемента. Показано, що небезпечним фактором виникнення аварій в атомних реакторах є корозія Zr1Nb сплавів із якого виготовляють ТВЕЛи. На базі отриманих результатів про зовнішню і внутрішню електрохімічну корозію сформовано теоретичні передумови збільшення експлуатаційного ресурсу ТВЕЛів в атомних реакторах.

Література

[1] F. Zulkiflia, W.B. Wan Nik, M.I.N.Isa, A.Y. El-Etr Corrosion inhibition of aluminium alloy 5083 by lawsonia inermis in tropical seawater, International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET), 9(2018) 654–670.

[2] В.В. Тютюник, О.М. Соболев, В.Д. Калугін, Ю.В. Захарченко, Формування динамічної моделі оперативного моніторингу рівня забруднення екосистеми внаслідок аварій на об'єктах ядерної енергетики, збірник наукових праць «Екологічна безпека та природокористування», 1(2020) 95 – 114.