НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Направление подготовки: 14.06.01, Ядерная, тепловая и возобновляемая энергетика и сопутствующие технологии
Направленность (профиль) подготовки: 05.14.03, Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации
Форма обучения: очная

Допущен к ГИА
Руководитель научно-тематического семинара
_____ / Алексеев П.Н.
(подпись) *(расшифровка подписи)*
«20» мая 2020 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ПОДГОТОВЛЕННОЙ
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ)

«Математическое моделирование коррозии циркониевых сплавов в водном теплоносителе»

Аспирант: Мелеховец Александр Юрьевич
_____
(подпись аспиранта)
Научный руководитель:
Пышин Илья Валентинович,
ученая степень: к. ф.-м. наук
ученое звание: без звания
должность: ведущий научный сотрудник
лаборатории инженерно-физических проблем
_____
(подпись научного руководителя)

Москва, 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Одним из факторов, влияющих на эксплуатацию АЭС, является деградация и преждевременный выход из строя тепловыделяющих сборок (ТВС), от которых в значительной степени зависит работоспособность реактора, а также многие технико-экономические характеристики всей АЭС и поведение реактора при аварийных ситуациях.

Наибольшее влияние на вероятность разгерметизации твэлов, выполненных из циркониевого сплава, оказывает следующая группа факторов:

- коррозионное воздействие потока теплоносителя на оболочку твэла;
- взаимодействие оболочки твэла с топливом и продуктами деления;
- наводороживание материала оболочки твэла с последующей потерей механической прочности;
- дефекты при изготовлении и механические повреждения сборок.

С увеличением длительности кампании роль коррозионного фактора становится ведущей в процессе деградации оболочек твэл. При этом усиливается равномерная и локальная коррозия, особенно в месте контакта оболочки с другим конструкционным материалом активной зоны. Величина коррозии может достигать в отдельных случаях более 250 мкм. По правилам ядерной безопасности локальная глубина окисления оболочек твэлов не должна составлять более 18% от первоначальной толщины стенки – 162 мкм.

Несмотря на обширные исследования процессов коррозии, гальваническая составляющая коррозии игнорировалась до последнего времени как в отечественных, так и в зарубежных исследованиях. В связи с увеличением продолжительности топливной кампании и, соответственно, глубин выгорания топлива становится необходимым полный учет всех процессов, происходящих на поверхности твэлов, включая ранее не рассматриваемые механизмы коррозии. В виду этого, данная работа приобретает свою актуальность.

Целью работы является установление степени влияния гальванической коррозии на деградацию оболочек твэлов из циркониевого сплава в водном теплоносителе, показ необходимости дальнейшего изучения данного процесса.

Для достижения цели, были поставлены следующие **задачи**:

- Разработка математической модели гальванической коррозии оболочки твэла;
- Алгоритмизация построенной математической модели и ее компьютерная реализация;
- Количественная оценка вклада гальванического эффекта в коррозионный процесс путем математического моделирования.

Научная новизна

- Впервые в отечественной практике изучено влияние гальванической коррозии на процесс деградации оболочек твэл из циркониевого сплава;
- При построении математической модели коррозионного гальванического элемента теоретически получены его обобщённые электротехнические характеристики;
- Расчетным путем получены количественные оценки скорости развития гальванического коррозионного процесса. Даны рекомендации по дальнейшему развитию темы.

Положения, выносимые на публичное представление:

- Математическая модель гальванического коррозионного процесса в водном теплоносителе во внутриреакторных условиях;
- Качественная и количественная оценка вклада гальванического процесса в общий коррозионный процесс.

Публикации

По материалам научного доклада опубликована 1 статья в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Личный вклад автора

- Построена и алгоритмизирована математическая модель гальванического коррозионного процесса, развивающегося на поверхности оболочек твэл в водном теплоносителе;
- Для расчета скорости гальванического коррозионного процесса использован применяемый в электротехнике метод расчета резистивных электрических цепей;
- Расчетным путем с применением построенной модели получены количественные оценки скорости развития гальванического коррозионного процесса.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель работы и решаемые задачи, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Механизмы коррозии оболочек твэлов ВВЭР. Литературный обзор» проведен анализ научно технической литературы, который показывает, одной из основных проблем при эксплуатации ядерных реакторов является деградация конструкционных материалов и материалов оболочек твэлов из циркониевых сплавов в результате их взаимодействия со средой активной зоны. В настоящее время есть базовое понимание процессов, приводящих к окислению и гидрированию сплавов циркония при эксплуатации твэлов ВВЭР. В то же время имеется ряд вопросов к механизмам развития

коррозии. Так, многократно экспериментально подтверждено, что скорость фронтальной коррозии, связанной с окислением циркониевого сплава водным теплоносителем, зависит от состава сплава и свойств окружающей среды. Однако механизмы влияния этих факторов на коррозионный процесс не понятны до конца. Известно, что развитие фронтального окисления поверхности циркониевого сплава имеет циклический характер с чередованием слоёв равноосных и столбчатых зерен оксида. При этом никем не рассмотрен режим окисления с постоянным отделением внешних пористых слоёв оксида, утративших прочную связь с вновь образующимся на поверхности металла плотным слоем диоксида циркония. Ещё менее понятны механизмы возникновения и развития нодулярной коррозии. Накопленные здесь знания носят, в основном, фрагментарный характер. Не понятен механизм усиления коррозии под облучением, не известны причины влияния интерметаллических включений в циркониевом сплаве и т.п. Степень гидрирования конструкционного материала может варьироваться от сплава к сплаву для различных условий среды и времени коррозии, причём механизмы поглощения водорода и влияние состава сплава на процесс всё ещё изучаются. Не определён такой важный для процесса наводороживания параметр, как скорость рекомбинации атомарного водорода на поверхности диоксида циркония. Экспериментально установлено, что пассивирующая оксидная плёнка препятствует абсорбции водорода сплавом. Однако наличие микродефектов поверхности оболочки твэлов и какие-либо нарушения целостности и равномерности оксидной плёнки снижают эффективность её защиты. В практике отечественного реакторостроения ранее абсолютно не исследовалась гальваническая (теневая) коррозия. Не определён вклад, который вносит это явление в развитие общего коррозионного процесса.

Глава 2. Модель гальванической коррозии оболочки твэл

2.1.Теоретическое представление

Сплавы на основе циркония применяются для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов атомных станций ввиду низкого сечения захвата

тепловых нейтронов и хороших механических свойств при эксплуатационных условиях реактора [1,2,3]. Деградация оболочки при коррозионном воздействии теплоносителя в процессе эксплуатации реактора ограничивает показатели выгорания топлива, а порой и вовсе приводит к серьезным инцидентам при эксплуатации АЭС [4,5]. Таким образом, улучшение коррозионной стойкости циркониевых сплавов и исследование коррозионных механизмов, включая ранее игнорируемые, является весьма важной и актуальной задачей при проектировании новых реакторов.

Коррозионные явления, развивающиеся в теплоносителе первого контура, представляют собой сложные физико-химические процессы, протекающие по нескольким механизмам одновременно. Одной из причин местного усиления коррозии циркониевых сплавов может быть электрический контакт корродирующей поверхности сплава циркония с элементами активной зоны (АЗ) реактора, выполненными из менее химически активных металлов (никель, сталь). При этом форма элемента часто отпечатывается в виде коррозионной тени на поверхности сплава циркония. Поэтому такую коррозию называют “теневая коррозия” (в англоязычной литературе "Shadow Corrosion") [6-11]. Наиболее часто теневая коррозия наблюдается на поверхностях топливных каналов BWR вблизи стержней СУЗ (см. рис. 1 [9]).

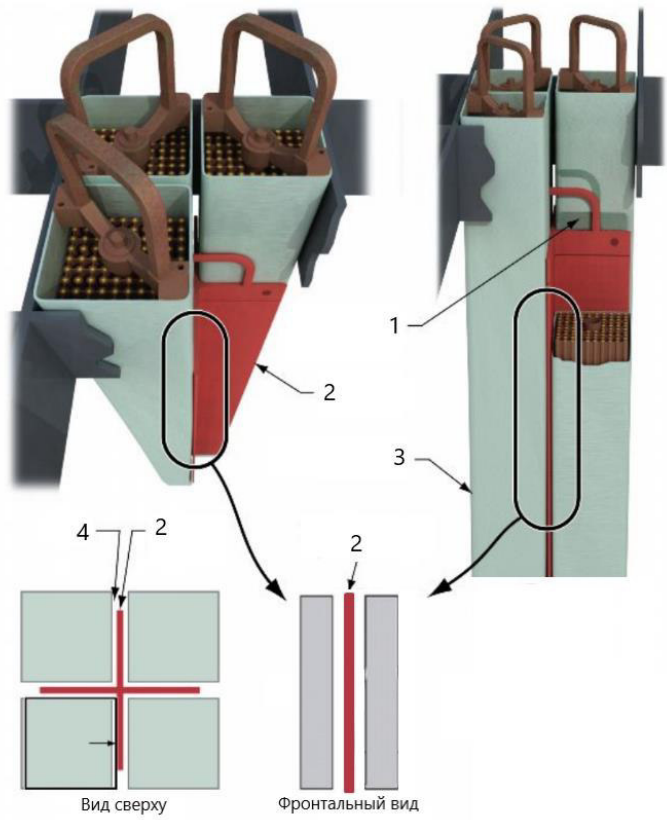

Рис. 1. ТВС реактора BWR [9]: 1 – коррозионная «тень»; 2 – стержень СУЗ; 3 – топливный канал; 4 – зазор

Исследования показывают, что толщина оксида в области “тени” значительно больше, чем за её пределами (см. рис. 2) [6,7,12,13]. Общепризнанное объяснение механизма данного явления – гальваническая коррозия [10,11,14].

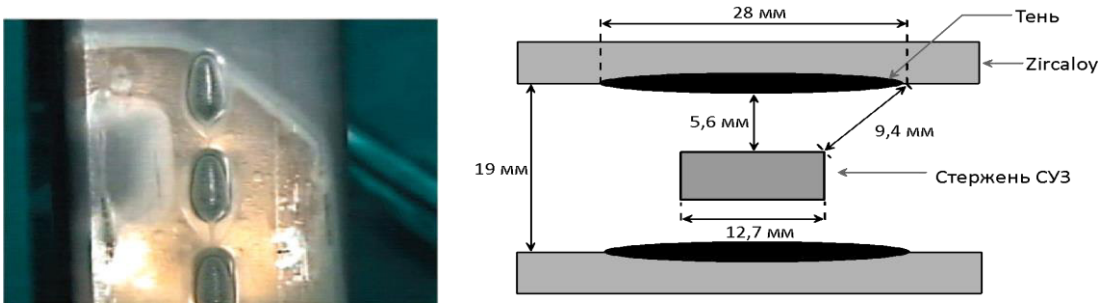

Рис. 2. Фото и схема теневой коррозии на поверхности топливного канала BWR [6,7]

Следует отметить, что подобные гальванические коррозионные явления хорошо известны в ряде областей техники, разработаны и методы защиты от них. Так на ряде типов судов на подводных крыльях, само крыло сделано из нержавеющей стали, а кронштейн, с помощью которого оно крепится к корпусу, и

корпус из алюминиевого сплава. Алюминиевый сплав и сталь образуют гальваническую пару, что ведет к гальванической коррозии. Чтобы ее избежать, крепежные болты оклеивают стеклотканью, а между фланцами укладывается электроизолирующая прокладка [15].

Оценим опасность развития гальванической коррозии в разных типах ядерных реакторов. В BWR гальваническая коррозия выражена очень ярко. По причине достаточно плотного расположения разнородных металлических элементов в АЗ, ее последствия проявляются в виде теневой коррозии (см. рис. 2). В ВВЭР и PWR теневая коррозия не наблюдается, однако это не означает отсутствия гальванической коррозии. Поскольку в АЗ ВВЭР присутствуют металлические конструкционные элементы с разными электрохимическими потенциалами, наличие между ними электрического контакта должно приводить к гальванической коррозии. Расстояние между этими конструкционными элементами в ВВЭР сравнительно велико, поэтому эффект гальванической коррозии должен распределяться относительно равномерно по большей поверхности, однако при этом вклад этого вида коррозии в общую картину фронтальной коррозии твэлов в ВВЭР может быть значительным.

Все металлы можно расположить в «ряд напряжений» или в ряд стандартных электродных потенциалов. Если взять два образца различных металлов и, обеспечив электрический контакт между ними, поместить в раствор электролита, то по созданной электрической цепи будет проходить ток из-за разности электродных потенциалов.

Рассмотрим два электрода, выполненные из циркония (основной компонент сплава оболочки твэла) и железа (основной компонент нержавеющей стали), помещенные в раствор электролита. Схема такого коррозионного гальванического элемента и химические реакции, протекающие в нем, приведены на рис. 3 [10,14,16]. Отметим, что реакция восстановления молекулярного кислорода

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- , \quad (1)$$

показанная на рис. 3 для катодного процесса – лишь один из наиболее вероятных вариантов его развития. Так, это могут быть реакции с участием иона гидроксония, перекиси водорода и др. Точный вид катодной реакции в настоящее время неизвестен [11].

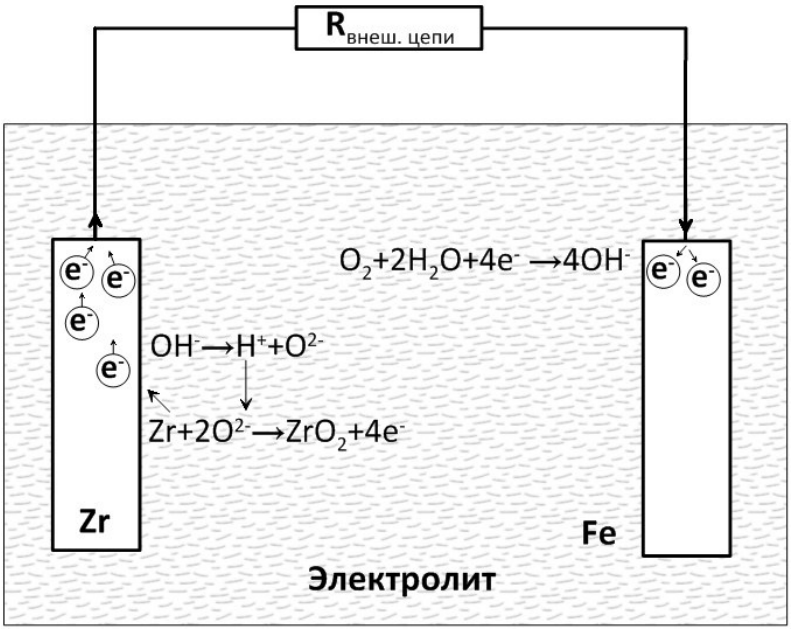

Рис. 3. Схема коррозионного гальванического элемента Zr – Fe

ЭДС коррозионного гальванического элемента может быть найден из разности потенциалов катода и анода. Найти потенциал металлического электрода, погруженного в электролит, можно по формуле Нернста:

$$\varphi_{Me} = \varphi^0_{Me} + \frac{RT}{nF} \ln C(Me^{n+}) \quad (2)$$

где φ^0_{Me} – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – валентность ионов металла, F – постоянная Фарадея, $C(Me^{n+})$ – концентрация определяющих потенциал ионов.

При взаимодействии железа и циркония с водной средой образуются труднорастворимые гидроксиды – $Fe(OH)_2$ и $Zr(OH)_4$. Для них и их ионов в растворе устанавливается равновесие:

$$\mathrm{Me(OH)}_n = \mathrm{Me}^{n+} + n\,\mathrm{OH}^- \tag{3}$$

Константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{C(\mathrm{Me}^{n+})C(\mathrm{OH}^-)^n}{C(\mathrm{Me(OH)}_n)} \tag{4}$$

Поскольку концентрация молекул в знаменателе постоянна (из-за контакта с твердым осадком) и мала по причине труднорастворимости, ее можно внести в константу. Тогда произведение растворимости

$$L_{\mathrm{Me(OH)}_n} = C(\mathrm{Me}^{n+})C(\mathrm{OH}^-)^n \tag{5}$$

Значения произведений растворимостей труднорастворимых гидроксидов имеются в справочниках.

Концентрацию определяющих потенциал ионов $C(Me^{n+})$ для уравнения Нернста можно определить из (5) по концентрации гидроксид-ионов, а её, в свою очередь, из ионного произведения воды:

$$K_w = C(\mathrm{H}^+)C(\mathrm{OH}^-) \tag{6}$$

и показателя кислотности среды $pH = -\lg C(\mathrm{H}^+)$.

Если считать в первом приближении pH в приэлектродных слоях стали и Zr равными pH в потоке теплоносителя, то получаем выражение для нахождения ЭДС:

$$\varepsilon = \varphi^0_{\mathrm{Fe}} - \varphi^0_{\mathrm{Zr}} + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{2}\ln L_{\mathrm{Fe(OH)_2}} - \frac{1}{4}\ln L_{\mathrm{Zr(OH)_4}}\right) \tag{7}$$

Для температуры 320°С (активная зона ВВЭР) ε = 1,8 В.

Модельное представление процесса окисления, развивающегося на аноде коррозионного элемента, проиллюстрировано схемой на рис. 4 [10,14,17]. Высвобождающиеся при окислении Zr электроны заряжают анод отрицательно, и

он поляризуется. Возникающие в результате силы электрического отталкивания тормозят диффузию ионов кислорода через оксидную пленку, покрывающую циркониевый сплав.

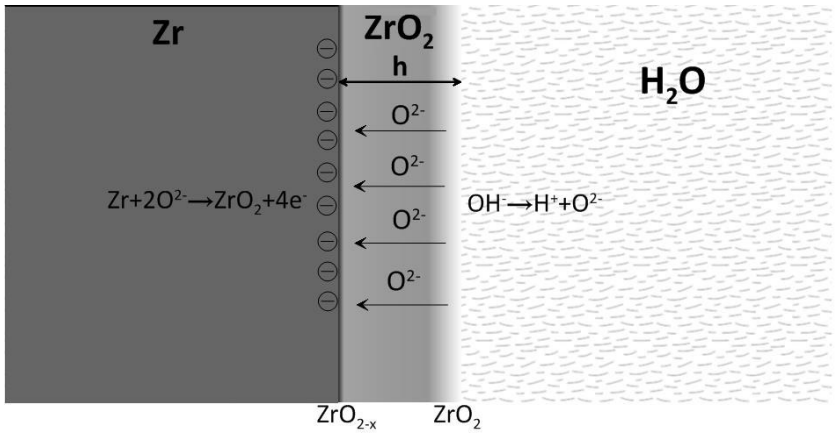

Рис. 4. Окислительный процесс на аноде коррозионного гальванического элемента

Таким образом, скорость развития коррозионного процесса зависит от процессов, обеспечивающих деполяризацию анода коррозионного гальванического элемента. Рассмотрим два предельных, по степени поляризации анода, случая, возможных при развитии гальванической коррозии. С точки зрения электротехники, они соответствуют следующим режимам работы гальванического элемента:

- короткое замыкание коррозионного гальванического элемента;

- "саморазряд" коррозионного гальванического элемента.

2.2.Первый предельный случай – идеальное короткое замыкание

Сила тока при коротком замыкании обусловлена ЭДС источника тока ε и его внутренним сопротивлением r. В коррозионном элементе идеальному короткому замыканию соответствует ситуация, когда все высвободившиеся в результате окислительного процесса на аноде электроны удаляются без

сопротивления на катод, на аноде не накапливается отрицательный заряд, поляризации нет. Лимитирующим фактором процесса становится диффузия O^{2-} через ZrO_2 .

На границе с водой пленка оксида циркония имеет стехиометрический состав -ZrO_2, соответственно концентрация кислорода в пленке

$$C_O^W = \frac{2\rho_{ZrO_2}}{\mu_{ZrO_2}} \tag{8}$$

где ρ_{ZrO_2} - плотность ZrO_2 , μ_{ZrO_2} - молярная масса ZrO_2 .

На границе с металлом состав пленки субстехиометрический ZrO_{2-x} [18,19], концентрация кислорода

$$C_O^M = \frac{(2-x)\rho_{ZrO_2}}{\mu_{ZrO_2}} \tag{9}$$

Диффузионный поток O^{2-} через оксидную пленку

$$J_O = \frac{D_0}{h}(C_O^W - C_O^M) = \frac{xD_0\rho_{ZrO_2}}{h\mu_{ZrO_2}} \tag{10}$$

где D_O - коэффициент диффузии кислорода в ZrO_2, h - толщина оксидной пленки.

Диффузионному потоку J_O соответствует коррозионный ток короткого замыкания через анод площадью S:

$$I_{K3} = 2FJ_OS \tag{11}$$

По закону Ома, внутреннее сопротивление

$$r = \frac{\varepsilon}{I_{K3}} = \frac{\varepsilon}{2FJ_OS} \tag{12}$$

Скорость коррозии (коррозионного привеса кг/(м^2·с)) в режиме короткого замыкания, по закону Фарадея,

$$G_{\text{КЗ}} = \frac{\mu_{\text{O}} I_{\text{КЗ}}}{2FS} \tag{13}$$

2.3.Второй предельный случай – саморазряд гальванического элемента

Рассмотрим коррозию образца Zr, электрически изолированного от других металлических конструкционных элементов. В этом случае коррозионный элемент формально разомкнут, что, с точки зрения электротехники, соответствует саморазряду гальванического элемента. В рамках предлагаемого модельного представления можно считать, что коррозионный гальванический элемент замкнут на некоторое сопротивление саморазряда R_c (см. рис. 5).Ток саморазряда определяется по закону Фарадея из скорости коррозионного привеса на единицу площади G_C образца Zr, электрически изолированного во время коррозионных испытаний от других металлических частей установки:

$$I_{\text{C}} = \frac{2FSG_C}{\mu_{\text{O}}} \tag{14}$$

$$R_C = \frac{\varepsilon}{I_C} - r \tag{15}$$

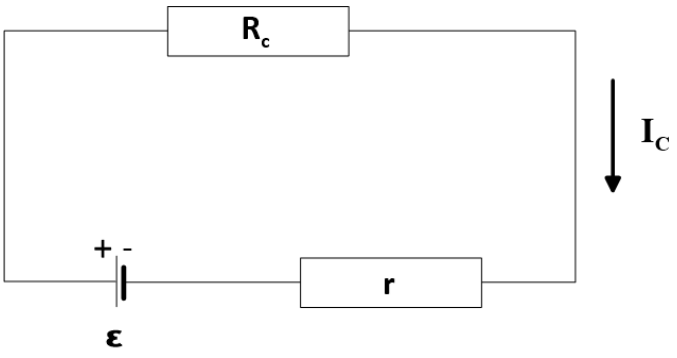

Рис. 5. Схема саморазряда коррозионного гальванического элемента

К сожалению, авторы работ по коррозионным испытаниям Zr, как правило, не указывают, был ли испытуемый образец электрически изолирован. Поэтому для оценки G_C было решено воспользоваться данными для коррозии Zr в условиях максимальной пассивации, т.е., с точки зрения электрохимии, максимальной поляризации анода.

Рассмотрим зависимость коррозионного привеса образца циркониевого сплава от времени (рис. 6)[20].

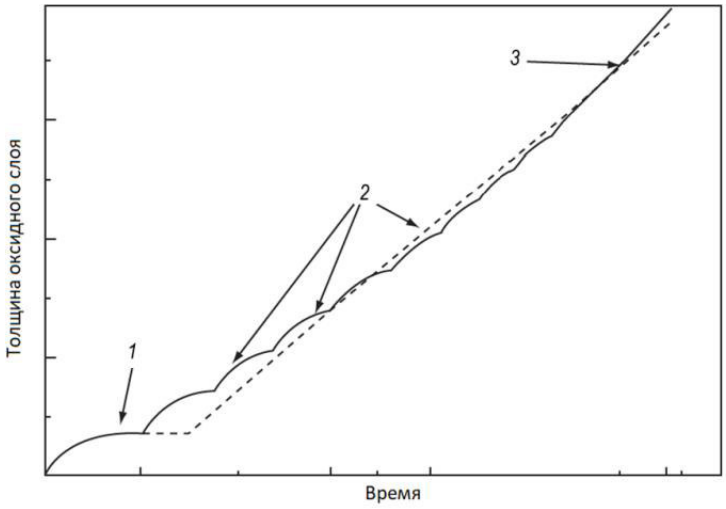

Рис. 6. Зависимость коррозионного привеса образца циркониевого сплава от времени, показывающая предпереломную (1), промежуточную (2) и постпереломную (3) области: ---- — ранние модели, учитывавшие режимы только до и после перехода [20]

Масса испытуемого образца в предпереломной области увеличивается со временем по кубическому закону [21]:

$$(\Delta W)^3 = k_1 t, \tag{16}$$

где k_1 - коэффициент, зависящий от температуры; t - время; ΔW - коррозионный прирост веса на единицу поверхности.

Отсюда можно определить G_C, продифференцировав ΔW в конце предпереломной области по времени:

$$G_c = \frac{d\Delta W}{dt} = \frac{k_1^{1/3}}{3t^{2/3}} . \quad (17)$$

Зависимость k_1 от температуры определяется по уравнению [21]:

$$k_1 = B_1 \exp(-Q_1 / RT) , \quad (18)$$

где B_1 — эмпирический коэффициент, Q_1 — энергия активации процесса.

2.4. Моделирование гальванической коррозии

Все остальные варианты развития гальванического коррозионного процесса сводятся к разряду коррозионного элемента по схеме промежуточной между коротким замыканием и саморазрядом, показанной на рис. 7. Сопротивление $R_Э$ характеризует такие параметры системы, как проводимость слоя электролита между анодом и катодом, сопротивление точек контакта стальных и циркониевых элементов системы, электрическое сопротивление, создаваемое какими-либо осадками на электродах и др. При коротком замыкании $R_Э = 0$. В случае если корродирующий образец циркониевого сплава электрически изолирован от других металлических частей установки, то коррозионный гальванический элемент функционирует в режиме саморазряда и $R_Э \to \infty$.

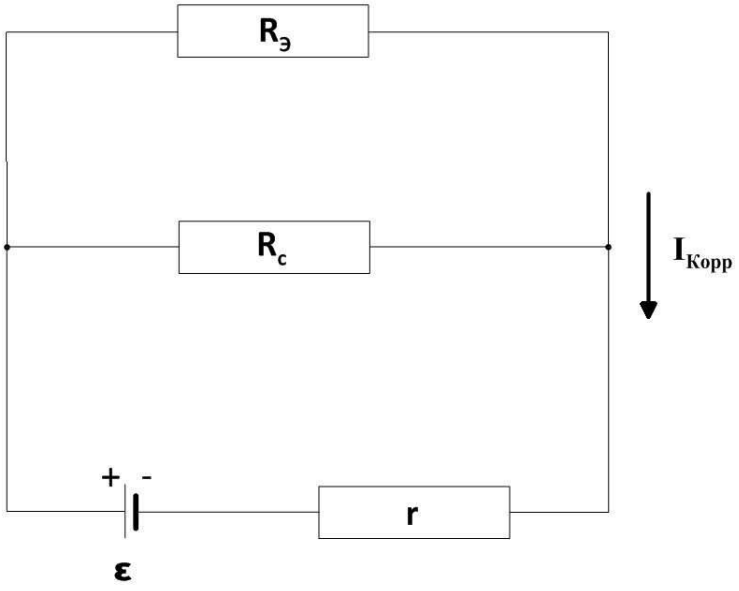

Рис. 7. Схема работы коррозионного гальванического элемента

В общем случае коррозионный ток

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varepsilon}{\frac{R_C R_Э}{R_C + R_Э} + r} \tag{19}$$

Соответственно скорость коррозии

$$G_{\text{корр}} = \frac{\mu_O \varepsilon}{2FS(\frac{R_C R_Э}{R_C + R_Э} + r)} \tag{20}$$

Моделирование развития коррозии с разной скоростью сводится в рамках данного представления к варьированию $R_Э$. Один из вариантов расчетной зависимости скорости коррозионного привеса от $R_Э$ для единичной площади электродов показан на рис. 8.

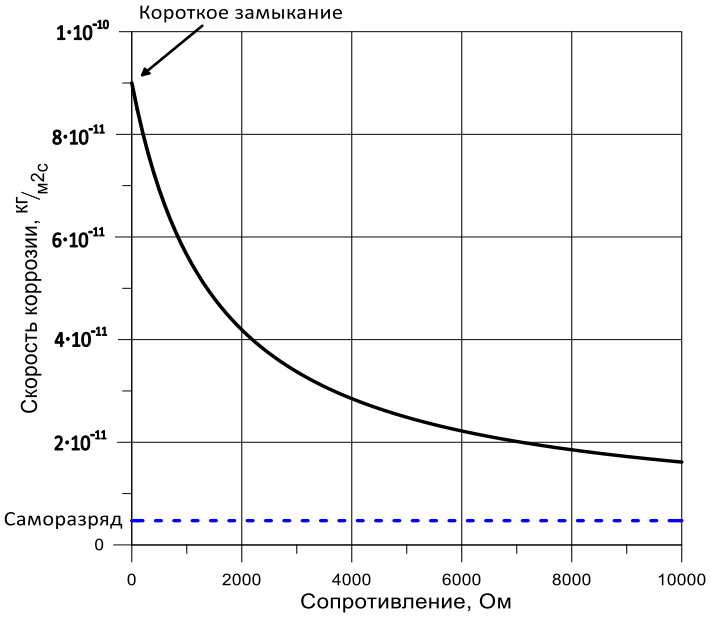

Рис. 8. Зависимость скорости коррозии от сопротивления в цепи разряда коррозионного гальванического элемента

В технике противокоррозионной защиты для характеристики того, в какой степени удалось подавить коррозионный процесс, введено понятие «степень защиты». Она обычно выражается в процентах и характеризует относительное уменьшение скорости коррозии, достигнутое в результате применения тех или

иных средств противокоррозионной защиты [22]. В предлагаемой модели максимальная скорость коррозии достигается при коротком замыкании коррозионного гальванического элемента, поэтому степень защиты

$$P = \frac{G_{\text{кз}} - G_{\text{корр}}}{G_{\text{кз}}} \cdot 100\% \tag{19}$$

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Считая электрическую проводимость воды в условиях АЗ равной 3 мкСм/см [10], оценим, каких степеней противокоррозионной защиты можно достичь за счет увеличения толщины слоя водяного теплоносителя между катодом и анодом коррозионного гальванического элемента. Результаты вычислений приведены в таблице 1. Расчет предполагает, что циркониевый и стальной электроды параллельны, а их площади одинаковы. В действительности суммарная площадь поверхностей твэлов больше суммарной площади поверхности стальных элементов внутри АЗ. Соответственно плотность коррозионного тока на аноде меньше, чем на катоде, такое распределение анодного окислительного процесса по большой площади дополнительно увеличивает степень защиты.

Тем не менее, из таблицы 1 видно, что для достижения хотя бы 50% степени защиты, расстояние между электродами должно быть более 0,5 м. При этом внутри АЗ ВВЭР находятся помимо ТВС элементы системы управления и защиты (подвижные стержни СУЗ) со стальной оболочкой, внутриреакторные датчики контроля температуры и излучения (оболочка также из стали) [23], наконец сам корпус реактора может служить катодом гальванической пары для периферийной части твэлов. Соответственно, учитывая плотную компоновку АЗ ВВЭР, по крайней мере для части твэлов, не обеспечивается 50% степень защиты от гальванической коррозии.

Таким образом, гальваническая коррозия может протекать в АЗ ВВЭР, хотя из-за более равномерного распределения по поверхности твэлов она не носит

"теневого" характера. На возможность такого характера развития гальванической коррозии указывается в [14].

Таблица 1.

Взаимосвязь параметров коррозионного гальванического процесса

	Степень защиты, %	Плотность тока, $А/м^2 \cdot 10^3$	Скорость коррозии, $кг/м^2с \cdot 10^{11}$	Расстояние между электродами, см
$X^*=0,1$	10	9,71	8,10	6
	20	4,28	7,20	13
	30	2,47	6,30	22
	40	1,57	5,40	34
	50	1,03	4,50	53
	60	0,66	3,60	81
	70	0,41	2,70	133
	80	0,21	1,80	255
	90	0,06	0,90	888
$X^*=0,01$	10	0,86	0,81	63
	15	0,50	0,77	109
	20	0,32	0,72	171
	25	0,21	0,68	261
	30	0,13	0,63	402
	35	0,08	0,59	655

* - степень нестехиометричности оксида циркония на границе оксидная пленка/металл

Сопоставим скорость коррозионного привеса оболочки твэлов ВВЭР, которая составляет по разным данным от 8 до 54 мкм/год [16,17,20,21, 24-28], что соответствует $(1,8 \div 10,5) \cdot 10^{-10}$ кг/м^2·с, и расчетные скорости коррозии, приведенные в Таблице 1. Видно, что значительная часть коррозионного привеса (а в некоторых случаях, вероятно, и весь он целиком) может быть объяснена за счет гальванического эффекта. Этот вид коррозионного воздействия ранее не был зафиксирован в ВВЭР экспериментально, возможно, потому, что при обнаружении соответствующего местного усиления фронтальной коррозии его относили к действию других коррозионных механизмов.

Гальванический эффект также не фиксировался ранее во внереакторных условиях при автоклавных исследованиях. Реактор работает в условиях широкого спектра излучения: ультрафиолетового, γ-излучения, нейтронного излучения. Нейтронное излучение не производит прямого воздействия на химические реакции, но при этом увеличивает электронную проводимость оксида, а также ускоряет диффузию кислорода через оксид за счет создания дефектов в кристаллической решетке. Под воздействием нейтронного и γ-излучения происходит радиолиз теплоносителя с образованием долгоживущих продуктов, таких как: $OH^{\cdot}$, H_2O_2, $H^{\cdot}$,$HO_2^{\cdot}$. Ультрафиолетовое излучение приводит к радиолизу у поверхности оксида, сдвигая потенциал циркониевого сплава в отрицательную сторону. Потенциал более благородного металла, например, стали, сдвигается в положительную сторону, что приводит к увеличению разности потенциалов между сплавом циркония и другим металлическим элементом активной зоны реактора. Данный факт объясняет отсутствие гальванического эффекта при автоклавных исследованиях.

Для применения математической модели к реальной геометрии и составу активной зоны реакторов с водным теплоносителем необходимо дополнить модель расчетом потенциального поля между катодом и анодом. Для этого нужно решить уравнение Лапласа в объёме электролита:

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad , \tag{20}$$

где φ электрический потенциал электролита.

Распределение тока определяется как:

$$j = \sigma \nabla \varphi \quad , \tag{21}$$

где j - плотность тока, а σ - проводимость электролита.

Приведем вариант такого расчета для коррозионного гальванического элемента, схема расположения электродов которого приведена на рис. 9 [14]. Данный элемент рассматривается для отработки методики расчета и не моделирует какой-либо из элементов активной зоны реактора.

Граничные условия задачи выбраны следующим образом:

1. За пределами электродов, границы считаются изолированными. Это выражается условием Неймана:

$$\vec{n} \cdot \vec{j} = \vec{0} \quad , \tag{22}$$

где $\vec{n}$ – вектор нормали, а $\vec{j}$ - поток через границу.

2. На катоде, плотность тока определяется по закону Тафеля:

$$i_c = -i_c^0 \exp\left(-\frac{V - V_{0c}}{b_c}\right) \quad , \tag{23}$$

где i_c^0 - плотность тока обмена, b_c - коэффициент Тафеля, V_{0c} - потенциал пары O_2/H_2O, а V - потенциал электрода.

3. Аналогично плотность на аноде:

$$i_a = i_a^0\left(1 - \exp\left(-\frac{V - V_{0a}}{b_a}\right)\right) \quad . \tag{24}$$

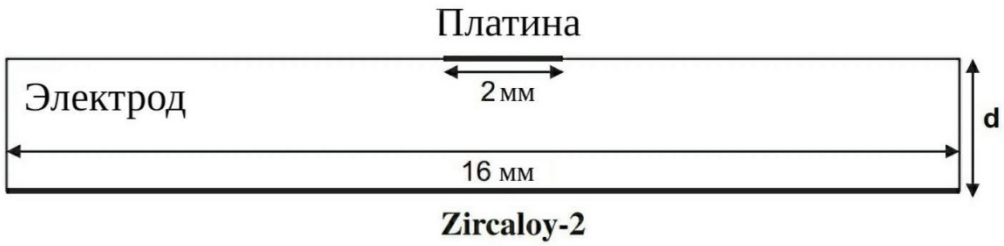

Рис. 9. Схема расположения электродов коррозионного гальванического элемента

Пример распределения потенциального поля между катодом и анодом, полученного в результате решения (20), показан на рис. 10 [14].

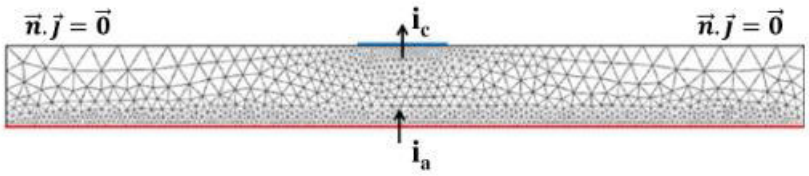

Рис. 10. Распределение потенциального поля между катодом и анодом

Применение такого подхода для реальной геометрии активной зоны позволит не только проводить расчет скорости гальванической коррозии для определенных узлов и элементов активной зоны реактора, но и поможет выявить наиболее подверженные данному виду коррозии участки ТВС. Станет возможным определить ключевые параметры, влияющие на гальванический процесс, их точный вклад, и даст возможность принять соответствующие меры по устранению неблагоприятных эффектов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию влияния гальванической коррозии на деградацию оболочек твэлов из циркониевого сплава в водном теплоносителе расчетно-теоретическим путем. Для достижения этой цели, была разработана математическая модель гальванического коррозионного процесса, развивающегося на оболочке твэл из циркониевого сплава в водном теплоносителе и произведен анализ полученных данных. На основе полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- Модель показала наличие значительного вклада в коррозионный процесс гальванической составляющей и необходимость учета данного механизма при разработке новых сплавов для нужд атомной энергетики.
- Выдвинуто предположение объясняющее отсутствие гальванического эффекта во внереакторных условиях при автоклавных исследованиях. Нейтронное и γ-излучения, приводящие к радиолизу теплоносителя с образованием долгоживущих продуктов, таких как: $OH^{\cdot}$, H_2O_2, $H^{\cdot}$,$HO_2^{\cdot}$, ведут к увеличению разности потенциалов между катодом и анодом гальванического элемента и обеспечивают условия для протекания процесса коррозии.
- Указаны пути дальнейшего развития предлагаемой методики. Так для применения математической модели к реальной геометрии активной зоны реактора необходим расчет потенциального поля между катодом и анодом.

Список опубликованных работ по теме

Статьи в цитируемых журналах:

1. *Мелеховец А.Ю., Пышин И.В.* Механизмы коррозии оболочек твэлов ВВЭР (Обзор). - ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов. – 2019, Вып. 3. –с. 67-85.

Список цитированной литературы:

1. *Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Головнин И.С.* Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. — М.: Энергоатомиздат. – 1995. – 317 с.
2. *Бибилашвили Ю.К., Велиханов А.Г., Иолтуховский А.Г.* Опыт эксплуатации твэлов в реакторах ВВЭР, включая анализ нештатных ситуаций. — ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. – 1997, Вып. 1-2. – с. 84-105.
3. *The Safety* of WWER and RBMK Nuclear Power Plants. Review. IAEA TECDOC-773. –МАГАТЭ. – 1994.

4. *Review* of Fuel Failures in Water Cooled Reactors, IAEA Report. Techical Report Ser. № 388. – IAEA, Vienna. –1998.

5. *Страссер А.* Мировой опыт эксплуатации твэлов легководных реакторов. — Атомная техника за рубежом. – 1986, № 9. – с. 28.

6. Châtelain, A., et al., *Enhanced Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Proximity to Other Metals: The "Shadow Effect",* ANS International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, Park City, Utah, April 10-13, 2000.

7. *Chen J.S.F., Adamson R.B.* Observations of Shadow Phenomena on Zirconium Alloys. — In: Proc. of the International Topical Meeting on LWR Fuel Performance. ANS, West Palm Beach, USA. – 1994. – p. 309-317.

8. *Fukuya K., Echigoya H., Hattori Y., Kobayashi K., Kobayashi K., Sasaki T.* BWR fuel channel performance and localized corrosion at high burnups. — In: Proc. of the International Topical Meeting on LWR Fuel Performance. ANS, West PalmBeach, Florida. – 1994. – p. 580-586.

9. *Mahmood S.T., Cantonwine P.E., Lin Y.P., Crawford D.C.* Shadow Corrosion-Induced Bow Of Zircaloy-2 Channels. — 16th Intern. Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. – Chengdu, China. – 2010.

10. Lysell, G., Nystrand, A., and Ullberg, M., "Shadow Corrosion Mechanism of Zircaloy," Journal of ASTM International, Vol. 2, No. 6, 2005, pp. 1-17.

11. *P. Barberis, M. Skocic, D. Kaczorowski, D. Perche, Y. Wouters, K. Nowotka* Shadow corrosion: Experiments and modeling / Journal of Nuclear Materials 523 (2019) 310-319.

12. *Trowse F.W., Sumerling R., Garlick A.* Nodular Corrosion of Zry-2 and Some Other Zirconium Alloys in Steam Generating Heavy Water Reactors and Related Environments. —In: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 633. – 1977. – p. 236-257.

13. *Adamson R., Cox B., Rudling P., Strasser A., Wikmark G.* The Annual Review of Zirconium Alloy Technology for 2000. ZIRAT5 AnnualReport. —Mölnlycke: ANT International. – 2001.

14. *Buttin P., Malki B., Barberis P., Baroux B.* Numerical analysis of the galvanic coupling in the shadow corrosion of zirconium alloy. — Journal of Nuclear Materials. –2012. – vol. 420. – p. 591-596.

15. *Грек А.* В России строятся первые в XXI веке суда на подводных крыльях. – Популярная механика. – 2017. – март. – с. 68-73.

16. Adamson R., Garzarolli F., Cox B., Strasser A. and Rudling P., Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, ZIRAT12/IZNA7 Special Topics Report, ANT International, Mölnlycke, Sweden, 2007/2008.

17. *Allen T.R., Konings R.J.M., Motta A.T.* Corrosion of Zirconium Alloys / Comprehensive Nuclear Materials (2012), vol. 5, pp. 49-68

18. Daniel Hudson, Na Ni, Sergio Lozano-Perez, David Saxey, Colin English, George D. W. Smith, John Sykes, Chris Grovenor THE ATOMIC SCALE STRUCTURE AND CHEMISTRY OF THE ZIRCALOY-4 METAL-OXIDE INTERFACE / Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Virginia Beach, VA, August 23-27, 2009, p. 1407

19. N. Ni, D. Hudson, J. Wei, P. Wang, S. Lozano-Perez, G.D.W. Smith, J.M. Sykes, S.S. Yardley, K.L. Moore, S. Lyon, R. Cottis, M. Preuss, C.R.M. Grovenor How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys / Acta Materialia 60 (2012) 7132–7149

20. *E. Hillner, D.G. Franklin, J.D. Smee* Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation / Journal of Nuclear Materials. – 2000. – vol. 278. – pp. 334-345

21. *Kass S.* Aqueous corrosion of the zircaloys at low temperatures. — J. of Nuclear Materials. – 1969. – vol. 29, Issue 3. – p. 315-321.

22. *Красноярский В.В., Френкель Г.Я., Носов Р.П.* Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия. – 1969. – 299 с.

23. *Королев С. А., Михеев В. П.* Датчики и детекторы физико-энергетических установок. Учебноепособие. – М.: НИЯУМИФИ. – 2011.

24. Bouineau V., Ambard A., Benier G., Pecheur D., Godlewski J., Fayette L., Duvernix T. A new model to predict the oxidation kinetics of Zirconium Alloys in a Pressurized Water Reactor, Symposium Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International, Sunriver Oregon, USA, June 24-28, 2007.

25. *Kesterson R., Yueh K., Hallstadius L.* e. a. Cladding optimization for enhanced performance margins. –In: Proc. Intern. meet. on LWR Fuel Performance Nuclear Fuel: Addressing the Future. Spain. Oct., Transactions. 2006. P.67-71.

26. *Yilmazbayhan A., Motta A. T., Comstock R. J., Sabol G. P., Lai B. and Cai Z.* Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate, J. Nucl. Mater. 324, pp. 6-22, 2004.

27. B. Cox. Mechanisms of zirconium alloy corrosion in nuclear reactors. J. Corr. Sci. Eng.,Vol. 6

28. *Cox B.* Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 336 (2005) 331-368.