

В. Г. ПЕТРОСЯН

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ X18H10T В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ

Приводятся результаты исследования начального этапа взаимодействия штатных материалов первого контура ядерных энергетических установок (ЯЭУ) с водным теплоносителем. Рассматриваются параметры теплоносителя в облучаемом и необлучаемом рабочих участках в присутствии образцов из нержавеющей стали и сплава циркония.

Ключевые слова: теплоноситель, радиолиз, скорость коррозии, излучение, окисная пленка.

Экспериментальная часть. Для выявления закономерностей влияния продуктов радиолиза воды на конструкционные материалы реактора и обратного влияния создан комплекс экспериментальных установок на базе кобальтового γ -источника. Схема и описание установки для проведения коррозионных испытаний конструкционных материалов под облучением и без него, а также методики физико-химического анализа, условия облучения и подготовки воды приведены в [1,2].

Для более четкого выявления влияния облучения на коррозионные процессы эксперименты проводились одновременно в двух идентичных рабочих участках, один из которых размещался в поле γ -источника Co^{60} (мощность поглощаемого излучения 3,33 Гр/с). В рабочем участке можно разместить до 24 образцов размером (50x20x2) мм. Время выхода установки на рабочий режим ($T = 473\text{ K}$, расход теплоносителя через каждый рабочий участок $0,2 \cdot 10^{-4}$ кг/с, давление 4 МПа) составляет 45 мин. Характеристики теплоносителя на входе в рабочие участки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики теплоносителя на входе в рабочий участок

$CO_2 \cdot 10^6$, кг/кг	$С_{Cl} \cdot 10^6$, кг/кг	$\kappa \cdot 10^4$, См/см	pH	P, МПа	T, K
> 100	> 20	0.6...0.8	6,5	4,0	473

Примечания: $С_{xi}$ – концентрация x_i соединения в теплоносителе;
 κ – электропроводность; P – давление; T – температура.

Измерение параметров в каждом из контуров проводилось через каждые 2 часа при длительности эксперимента 200 часов. За время испытаний каждого из материалов было проведено 100 измерений, что позволило получить статически достоверные данные (особенно такие, как концентрация Fe, $Fe^{2+}H_2$). В процессе эксперимента, кроме Fe, $Fe^{2+}H_2$, измерялись также расход теплоносителя, его температура и давление в автоклавах, электропроводность, значение редокс-потенциала E_{Pt} , значение pH, концентрация растворенного кислорода O_2 , N_2 , H_2O_2 .

После эксперимента образцы исследовались физическими и физико-химическими методами, позволяющими выявить влияние облучения на конструктивные материалы реактора.

Результаты и их обсуждение. Изменение скорости коррозии и массы окисной пленки, образовавшейся на стали X18H10T в зависимости от времени экспозиции под облучением и без него, приведено на рис.1.

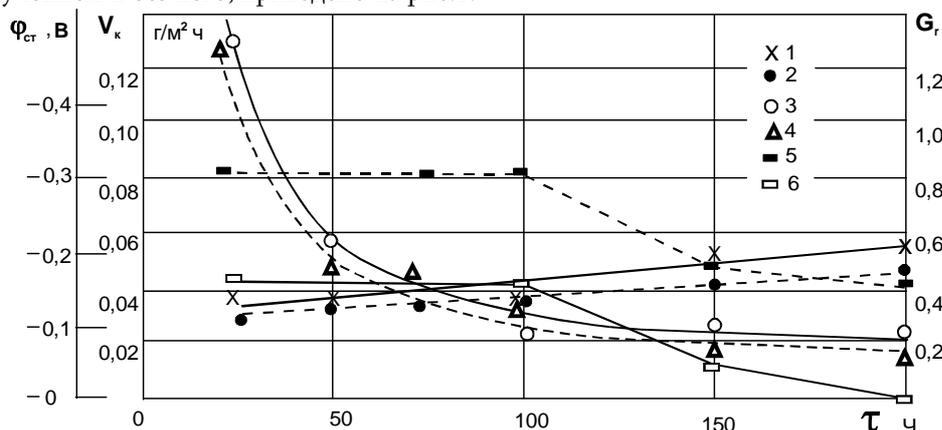


Рис.1. Коррозионные характеристики X18H10T: 1, 2 - вес окисной пленки G , ; 3, 4 - скорость коррозии V_k ; 5, 6 - стационарный потенциал образцов, $\phi_{ст}$; под облучением – сплошные кривые, без облучения – штриховые

Скорости коррозии достигают постоянных значений примерно спустя 100 ч. Значения скоростей коррозии хорошо аппроксимируются следующими уравнениями:

- при наличии облучения:

$$\lg V_k = 1,19 - 0,81 \lg \tau ; \quad (1)$$

- без облучения

$$\lg V_k = 1,14 - 0,95 \lg \tau, \quad (2)$$

где τ - время экспозиции; V_k - интегральная скорость коррозии, $мг \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$.

Гравиметрический анализ нержавеющей стали X18H10T показывает, что облучение не влияет существенно на скорость коррозии стали этого класса. Однако электрохимические, электронно-микроскопические и AUGER электронно-микроскопические исследования показывают, что существует заметная разница между облученными и необлученными образцами. Процесс образования окисной пленки протекает неравномерно. Стационарный потенциал облученных образцов является более положительным, чем необлученных. По-видимому, на необлученных образцах пленка образуется тоньше и на большей площади. На облученных образцах под действием дополнительных окислителей она получается глубже и прочнее. Исследование поверхностей образцов на AUGER- спектрографе (рис.2) показывает, что после 200 часов испытания толщина пленки на образцах, прошедших коррозионные испытания под облучением, в 5 раз больше, чем на образцах без облучения. Существенное увеличение толщины окисных пленок на образцах под облучением может быть понято в первом приближении, исходя из следующего предположения.

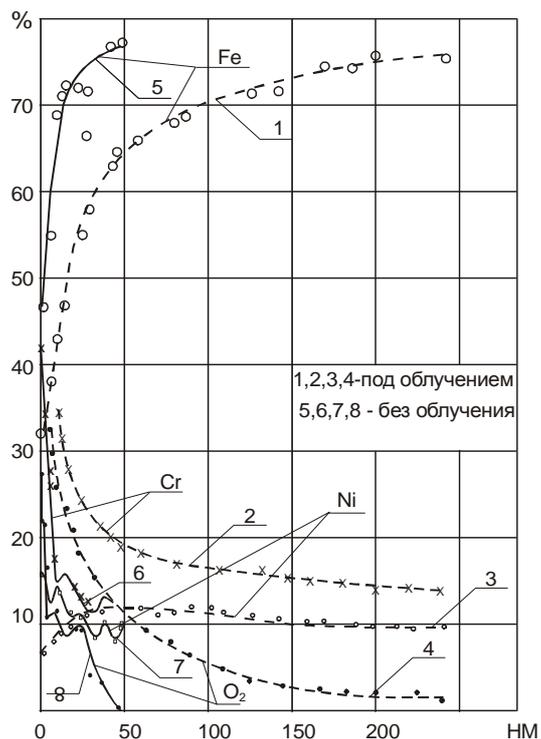


Рис. 2. Изменение состава окисной пленки (по толщине при 200 ч. коррозионного испытания стали X18H10T)

При диффузии радикала O_2^{\cdot} в поверхностный слой металла возможно, с определенной вероятностью, его взаимодействие с вторичным электроном, возникшим при прохождении γ -излучения через металл. В результате взаимодействия может образоваться вторичный радикал O^{\cdot} , реакционная способность которого еще выше, чем радикала O_2^{\cdot} . Это позволяет ему взаимодействовать с ионами кристаллической решетки типа Fe^{2+} на большей глубине.

О более интенсивном формировании окисных пленок на образцах, прошедших коррозионные испытания в облучаемом автоклаве, свидетельствуют также исследования поверхности с помощью электронного микроскопа.

В табл. 2 приведены средние значения характеристик теплоносителя за 200 ч. экспозиции при испытании образцов стали X18H10T.

Таблица 2

Средние значения характеристик теплоносителя за время испытаний

образцов стали X18H10T

Условия	$C_{X_i} \cdot 10^6$				$\kappa \cdot 10^4$	pH	E_{Pt}	$d \cdot 10^6$	$D \cdot 10^2$
	$C_{Fe^{3+}}$	$C_{Fe^{2+}}$	$C_{H_2O_2}$	C_{H_2}					
под облуч.	0,512	0,413	2,47	2,87	1,58	6,46	194	1,10	1,05
без облуч.	0,507	0,324	0	0,34	2,03	7,02	220	1,13	1,08

Примечания: C_{X_i} - концентрация X_i соединения в теплоносителе, *моль/кг*; κ - электропроводность, *См/см*; E_{Pt} - потенциал платинового электрода, *мВ*; d - средний диаметр частиц, *м*; D - дисперсность частиц, *м²*

Наличие облучения приводит к возрастанию концентрации Fe^{2+} и уменьшению величин pH и E_{Pt} . Возрастание концентрации водорода объясняется радиолизом воды и удовлетворительно согласуется по стехиометрии с величиной концентрации перекиси водорода.

В [2] подробно приведена кинетика физико-химической характеристики воды при коррозионном испытании стали X18H10T под облучением и без него.

Особенностью опытов со сплавом циркония (Zr + 2,5%Nb) является то, что в рабочий участок установки помещались пять образцов сплава (сегменты обечайки канала) размером (50 x 20 x 4) мм и их общей площадью 130 см². Автоклав был выполнен из стали X18H10T, его общая поверхность составляет 280 см² при объеме воды 260 см³.

Эксперимент показал, что присутствие в системе сплава циркония, отвечающее реальной ситуации для реакторного контура, влияет на характер взаимодействия стали с теплоносителем.

В табл. 3 приведены средние значения характеристик теплоносителя при коррозионном испытании Zr + 2.5%Nb в присутствии стали X18H10T.

Таблица 3

Средние значения характеристик теплоносителя при коррозионном испытании сплава циркония в присутствии стали X18H10T

Облуч.	$C_{X_i} \cdot 10^6$				pH	$\kappa \cdot 10^4$	E_{Pt}	$d_M \cdot 10^6$	$D \cdot 10^2$
	$C_{Fe^{3+}}$	$C_{Fe^{2+}}$	C_{H_2}	$C_{H_2O_2}$					
нет	0,187	0,179	2,7	0	6,75	0,78	222	1,44	5,0
есть	0,173	0,427	13,5	0,705	6,14	1,35	1,98	2,18	10,4

Примечания: C_{X_i} - концентрация X_i соединения в теплоносителе, *моль/кг*; κ - электропроводность, *См/см*; E_{Pt} - потенциал платинового электрода, *мВ*; d_M и D - медианный диаметр (*мкм*) взвешенных продуктов коррозии и их дисперсность (*м²*) в теплоносителе.

Скорость коррозии стали, о которой можно судить по скорости выноса продуктов коррозии (ПК) в теплоноситель, увеличивается под облучением вдвое, чем без него. В отсутствие циркония облучение не оказывает заметного влияния на

коррозию стали X18H10T (табл. 2). Отношение средних концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} $C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}}$ при наличии сплава Zr равно 1,1 без облучения и 0,4 под облучением, а в отсутствие сплава – 1,6 и 1,2 соответственно. Кроме того, увеличение концентрации продуктов коррозии в теплоносителе под облучением происходит за счет появления дополнительного количества Fe^{2+} . Последнее обстоятельство вызвано тем, что окислительно-восстановительный потенциал пары Zr/Zr^{4+} (-1,53 В) существенно меньше потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+} (0,711 В). Поэтому ионы Fe^{2+} проявляют себя как катодные деполаризаторы при электрохимическом окислении циркония. Присутствие циркония в теплоносителе существенно влияет на радиологический выход молекулярных продуктов (рис. 3- 4).

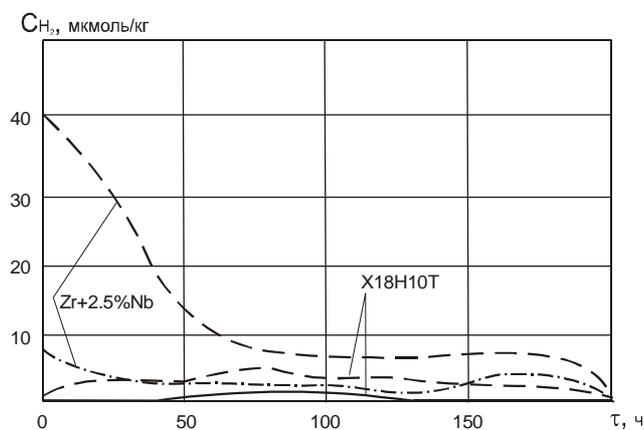


Рис. 3. Изменение концентрации водорода при исследовании коррозии стали X18H10T и сплава Zr + 2,5%Nb

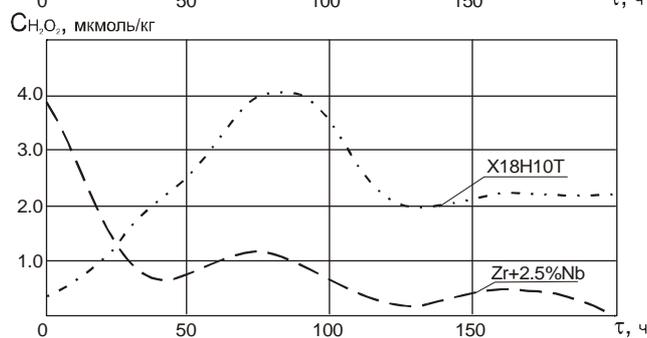


Рис. 4. Изменение концентрации H_2O_2 при исследовании коррозии стали X18H10T и сплава Zr + 2,5%Nb

Минимальный уровень концентрации водорода реализовался при коррозии под облучением нержавеющей стали $C_{H_2} \approx 2,9$ мкмоль/кг, средняя концентрация H_2O_2 (перекись водорода) в этом случае достигла величины 2,8 мкмоль/кг, которая хорошо согласуется с концентрацией водорода с точки зрения уравнения материального баланса. Наличие циркония приводит к тому, что высокая на начальном этапе опыта концентрация водорода ($4,0 \cdot 10^{-5}$ под облучением и $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/кг без него) снижается до постоянного уровня $\sim (5-8) \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/кг соответственно, оставаясь более высокой, чем в опытах со сталью.

Таким образом, наличие в зоне облучения контактирующих с водным теплоносителем корродирующих конструкционных материалов приводит к существенному изменению уровня концентраций молекулярных продуктов радиолитического распада воды, а ее величина зависит от типа контактирующих материалов.

Уравнения с достоверным коэффициентом множественной корреляции характеристик теплоносителя при испытании стали X18H10T и сплава Zr+ 2,5%Nb приведены в [2, 3].

На основании вышеизложенного получены следующие выводы:

1. Материал образцов, размещенных в зоне облучения, существенно влияет на состав теплоносителя.
2. Присутствие сплава циркония увеличивает скорость коррозии стали X18H10T и приводит к повышению содержания водорода в высокотемпературной воде, прошедшей облучение.
3. γ - излучение ускоряет коррозию сплава циркония в высокотемпературной воде.
4. Исследование поверхности образцов на AUGER-спектрографе показывает, что после 200 часов испытания толщина пленки на образцах X18H10T, прошедших испытания под облучением, в 5 раз больше, чем на образцах, не подвергавшихся облучению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ershov B.G., Milaev A.I., Petrosyan V.G.** The effect of irradiation on corrosion of steel in high-temperature water // Radiat. Phys. Chem. – 1985. - Vol. 26, No. 5. - P. 587-590.
2. **Милаев А.И., Петросян В.Г., Тевлин С.А.** Взаимодействие нержавеющей стали X18H10T с теплоносителем в условиях реакторного контура АСТ // Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. - 1988. - №2. - С.117-122.
3. **Милаев А.И., Петросян В.Г., Тевлин С.А.** Взаимодействие нержавеющей стали X18H10T в присутствии сплава циркония с теплоносителем в условиях реакторного контура АСТ // Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. - 1988. - №3. - С.103-113.

Ин-т "Арматом". Материал поступил в редакцию 12.07.2003.

Վ.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ՀԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ X18H10T ՉԺԱՆԳՈՏՎՈՂ ՊՈՂՊԱՏԻ ՎՐԱ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՋՐՈՒՄ ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Բերված են միջուկային ենթադրական տեղակայանքների առաջին կոնտուրի ավանդական նյութերի և ջրային ջերմատարի փոխադրեցության սկզբնական փուլի հետազոտությունների արդյունքները: Դիտարկվում են աշխատանքային տեղամասում տեղադրված չժանգոտվող պողպատի և ցիրկոնիումի համաձուլվածքի առկայության դեպքում ջերմատարի պարամետրերի հետազոտության արդյունքները ճառագայթման առկայության և բացակայության դեպքերում:

V. G. PETROSYAN

IRRADIATION INFLUENCE ON X18H10T STAINLESS STEEL IN HIGH TEMPERATURE WATER IN THE PRESENCE OF ZIRCONIUM ALLOY

The research results of the initial stage of NPP primary circuit standard material interaction with the water coolant are given. The coolant parameters for the irradiated and unirradiated areas in the presence of stainless steel and zirconium alloy are presented.