

КОРРОЗИЯ СПЛАВА Э635 В УСЛОВИЯХ РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000

И.Н. Волкова, А.Е. Новоселов, Г.П. Кобылянский, А.Н. Костюченко
ОАО ГНЦ НИИАР, Димитровград, Россия;
В.Ф. Коньков, В.В. Новиков, М.М. Перегуд
ОАО ВНИИНМ, Москва, Россия

Исследована коррозия оболочек твэлов из сплава Э635 после испытаний в реакторе МИР и штатной эксплуатации в течение 3 и 6 лет в реакторах ВВЭР-1000. Показано, что коррозия оболочек и поглощение водорода не являются ограничивающими факторами для эксплуатации твэлов ВВЭР-1000 до выгорания ~ 70 (МВт·сут)/кгU.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным материалом оболочек твэлов, дистанционирующих решеток, а в некоторых случаях и направляющих каналов, для реакторов ВВЭР является сплав Э110. При работе в условиях штатной эксплуатации активных зон ВВЭР-1000 сплав Э110 корродирует с образованием тонких оксидных пленок (до 10...15 мкм) с малым поглощением водорода (до 0,01 мас.%). Сохранение сплавом Э110 высокой пластичности в сочетании с коррозионной стойкостью обеспечивает работоспособность ТВС до высокого выгорания. Однако опыт эксплуатации твэлов РБМК-1000 и эксперименты, проведенные в реакторе МИР, показывают, что как в условиях бескорректного, так и в условиях аммиачно-калиевого водно-химического режима на изделиях из сплава Э110 при кипении теплоносителя развивается нодулярная коррозия [1-2].

В реакторах нового поколения предполагается реализация условий, обуславливающих более высокие напряжения в оболочках и более интенсивные процессы окисления из-за возможности подкипания теплоносителя в верхней части твэлов. В этой связи актуальным является поиск альтернативных сплавов не только для оболочек твэлов, но и для элементов конструкции ТВС, таких как направляющие каналы, центральная труба, уголки жесткого каркаса, способных обеспечить необходимый ресурс ТВС.

В качестве перспективных материалов рассматриваются сплавы системы Zr-Nb-Sn-Fe-O, отличающиеся от сплава Э110 большей прочностью, стойкостью к очаговой коррозии и меньшим радиационным ростом.

Так за рубежом интенсивно проводятся разработки и экспериментальная проверка ряда циркониевых материалов, призванных обеспечить высокую надежность эксплуатации до высоких выгораний топлива. Американские специалисты GNF ведут поиски наилучших вариантов циркониевых материалов для условий реакторов BWR в сплавах системы Zr-Nb-Sn-Fe (например, сплав NSF, близкий по составу к отечественному сплаву Э635), поскольку повышение выгорания в топливных сборках ограничивается недостаточной коррозионной стойкостью сплавов типа циркалой. В этой же группе сплавов ведут работы в Вестингаузе (Zirlo).

В последнее время в качестве материала конструкций ТВС ВВЭР-1000 широко используется многокомпонентный сплав Э635. К настоящему времени накоплен относительно небольшой опыт эксплуатации изделий из сплава Э635 в условиях ВВЭР-1000, и поэтому расширение массива экспериментальных данных по его коррозионному поведению необходимо для развития теоретических представлений и разработки физических моделей, описывающих закономерности коррозии оболочек твэлов и элементов конструкции ТВС в различных режимах эксплуатации. Создание таких моделей необходимо, в том числе, и для оптимального планирования ускоренных реакторных испытаний материала в исследовательских реакторах для использования в проектах новых или совершенствования действующих атомных реакторов, а также для оптимизации условий эксплуатации и технологии производства изделий.

В настоящей работе представлены результаты исследований окисления и гидрирования оболочек твэлов из сплава Э635, отработавших в составе ТВС ВВЭР-1000 в течение 3 и 6 лет, а также оболочек экспериментальных твэлов, испытанных в петле реактора МИР до выгорания ~ 41 (МВт·сут)/кгU.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррозия оболочек экспериментальных твэлов в петле реактора МИР

В реакторе МИР был проведен ряд экспериментов по облучению ТВС с твэлами типа ВВЭР-1000 в течение 6900...23650 ч до среднего выгорания $\sim 38...41$ (МВт·сут)/кгU. В их состав входили твэлы с длиной топливного столба около 1000 мм и оболочкой из сплава Э635. Топливо – таблетки из диоксида урана. Дистанционирование твэлов в ТВС осуществлялось циркониевыми дистанционирующими решетками.

Облучение твэлов проведено при следующих параметрах:

- давление теплоносителя – 15,5...16,5 МПа;
- температура теплоносителя на входе в ТВС – 270...290 °С;
- температура теплоносителя на выходе из ТВС – до 320 °С,
- аммиачно-борно-калиевый водно-химический режим;

- максимальная линейная мощность твэлов изменялась по специальному графику со снижением в диапазоне $\sim (400 \dots 190)$ Вт/см;

- максимальная температура (расчетная) наружной поверхности оболочки твэлов в начале реакторных испытаний (режим поверхностного кипения) составляла ~ 350 °С;

- максимальная температура (расчетная) наружной поверхности оболочки твэлов в конце реакторных испытаний ~ 320 °С.

В процессе послереакторных исследований на шлифах поперечных сечений испытанных твэлов методом количественной металлографии была измерена толщина оксидной пленки и исследована морфология выделений гидридов в оболочке.

Массовая доля поглощенного оболочкой водорода измерена методом восстановительного плавления на установке ELTRA.

Механические свойства определены при испытании на растяжение кольцевых образцов оболочек при температурах 20 и 380 °С. Образцы были вырезаны на участках максимального выгорания топлива по высоте твэла.

Результаты металлографических исследований показали, что наружная поверхность оболочек покрыта сплошной оксидной пленкой переменной толщины без следов нодулярной коррозии. Типичное изменение толщины оксидной пленки и ее внешний вид на наружной поверхности оболочки по высоте твэла с выгоранием ~ 40 (МВт·сут)/кгU приведены на рис. 1.

Асимметричный профиль толщины оксидной пленки по высоте твэла показывает, что помимо температуры оболочки существенную роль на ее окисление оказывало распределение нейтронного потока в активной зоне реактора.

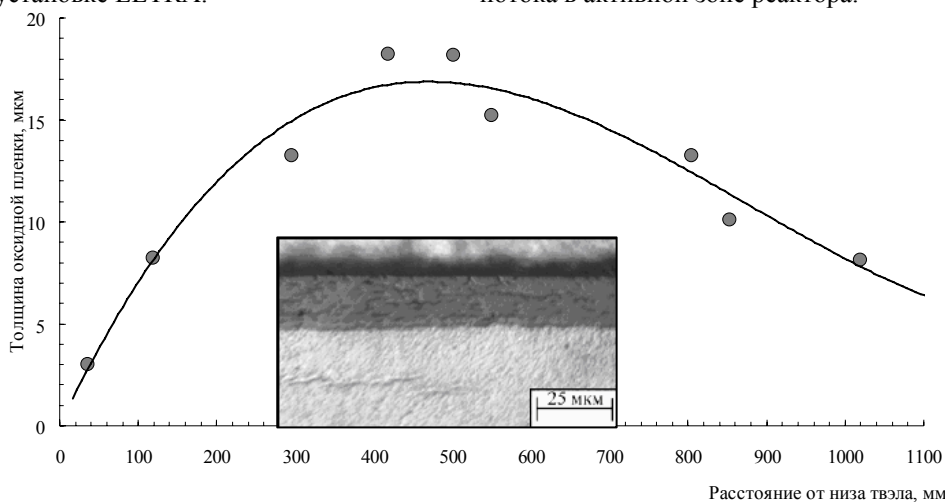


Рис. 1. Типичное изменение толщины оксидной пленки и состояние наружной поверхности экспериментального твэла из сплава Эб35, облученного в петле реактора МИР

Максимальная толщина оксидной пленки увеличивалась с ростом времени испытаний от 10 до 50 мкм. Содержание водорода на участке, соответствующем максимальному окислению оболочки, составило 0,003...0,01 мас.%, что свидетельствует об относительно невысоком поглощении оболочками водорода в процессе испытаний.

Типичная микроструктура оболочек экспериментальных твэлов показана на рис. 2. Гидридные выделения с преимущественно тангенциальной ориентацией равномерно распределены по сечению оболочки.

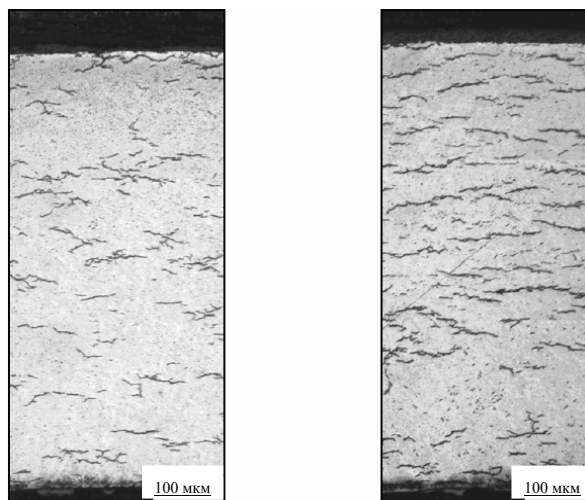


Рис. 2. Типичная микроструктура оболочек экспериментальных твэлов после испытаний в реакторе МИР в течение различного времени

Результаты испытаний кольцевых образцов на разрыв (табл. 1) показали высокие прочностные свойства материала оболочек при сохранении значительного запаса пластичности.

Таблица 1

Механические свойства оболочек твэлов из сплава Э635 при растяжении в поперечном направлении

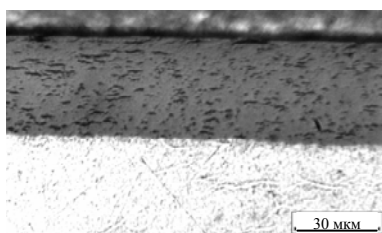
$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta_0, \%$	$\delta_p, \%$
20	590...670	530...615	11...12	2,1...3,1
380	440...470	405...440	22...24	1,2...2,6

Коррозия оболочек твэлов при штатной эксплуатации

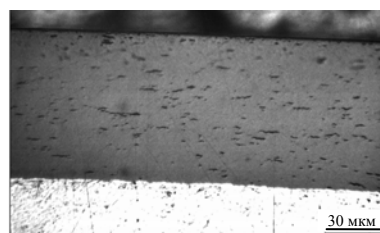
Исследованы твэлы с оболочками из сплава Э635 после 3 и 6 лет эксплуатации на Балаковской и Калининской АЭС, облученные до среднего выгорания топлива 39 и 59 (МВт-сут)/кгU

соответственно, максимальное выгорание топлива в твэле после шести лет эксплуатации составило 72 (МВт-сут)/кгU.

Поверхности твэлов исследованных ТВС ВВЭР-1000 покрыты плотной без отслоений и признаков нодулярной коррозии оксидной пленкой (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Оксидная пленка на наружной поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 на участке максимального окисления после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 в течение 3 (а) и 6 (б) лет

На рис. 4 показано типичное распределение толщины оксидной пленки по высоте оболочек твэлов после 3 и 6 лет эксплуатации, измеренное двумя методами: металлографическим (красные маркеры) и неразрушающим вихретоковым (сплошные кривые).

Наблюдается увеличение толщины оксидной пленки не только с ростом высотной координаты в пределах топливного столба с последующим снижением в районе газосборника, но и с увеличением времени эксплуатации. Максимальная толщина оксида на расстоянии ~3000 мм от низа

активной части твэла составляет ~40 и 84 мкм для оболочек твэлов после 3 и 6 лет эксплуатации соответственно.

Локальные минимумы значений толщины оксидной пленки, полученных вихретоковым методом соответствуют положениям дистанционирующих решеток ТВС и, по-видимому, связаны с интенсификацией теплообмена на этих участках твэла в результате турбулизации потока теплоносителя в пространстве между стенками ячеек дистанционирующих решеток и поверхностью твэла.

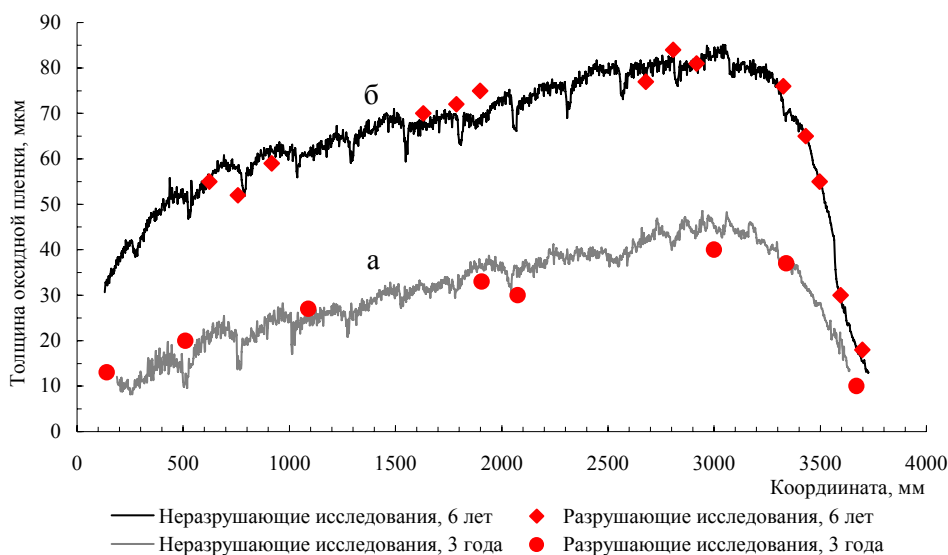


Рис. 4. Высотное распределение толщины оксидной пленки на наружной поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 после 3 (а) и 6 (б) лет эксплуатации

Окисление оболочек сопровождалось поглощением водорода, массовая доля которого не превышала 0,013 и 0,02 % после 3 и 6 лет соответственно (табл. 2). В структуре оболочки

присутствуют выделения гидридов с преимущественно тангенциальной ориентацией (рис. 5).

Таблица 2

Толщина оксидной пленки на наружной поверхности оболочек твэлов и содержание водорода в оболочках после 3 и 6 лет эксплуатации

Время эксплуатации, лет	Среднее выгорание в твэле, (МВт·сут)/кгU	Максимальная толщина оксидной пленки, мкм	Массовая доля водорода, %
3	39	37	-
	41	39	0,013
	44	43	0,013
6	49	65	0,014
	61	70	-
	66	84	0,019

Из таблицы видна хорошая корреляция полученных данных. При увеличении выгорания и времени эксплуатации в реакторе увеличивается толщина оксидной пленки, а соответственно и доля

поглощенного водорода. В табл. 3 представлены результаты механических испытаний кольцевых образцов оболочек твэлов.

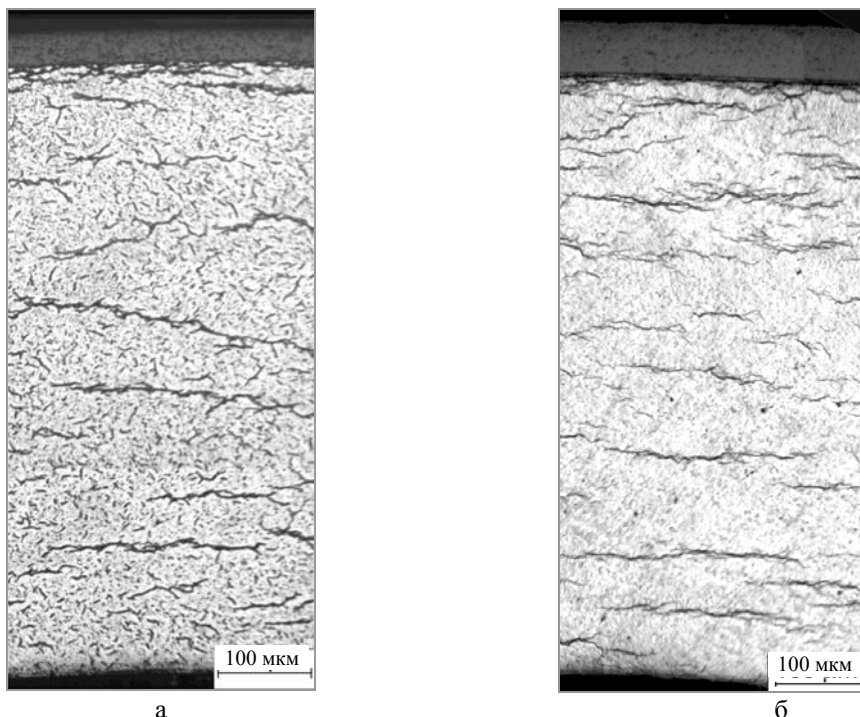


Рис. 5. Типичная микроструктура оболочки после 3 (а) и 6 (б) лет эксплуатации

Таблица 3

Механические свойства оболочек твэлов из сплава Э635 при растяжении в поперечном направлении

Время эксплуатации, лет	$T_{исп}$, °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_0 , %	δ_p , %
3	20	600...700	525...630	7,4...11	2,8...3,9
	380	445...465	400...410	14...21	3,2...3,9
6	20	720...790	680...760	4,9...9,1	2,0...3,8
	380	530...580	500...540	8...15	2,4...4,2

Характеристики прочности (σ_B и $\sigma_{0,2}$) оболочек имеют высокие значения как при комнатной, так

при рабочей температурах. При этом материал оболочки сохранил запас пластичности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Испытания в реакторе МИР и результаты исследования штатных твэлов показали существенно более высокий уровень равномерной коррозии оболочек из сплава Э635 по сравнению с оболочками из сплава Э110. Повышенная скорость равномерной коррозии характерна для всех многокомпонентных сплавов, таких как циркалой, Zirlo и NSF [3]. Очевидно, что причина этого явления заключается в составе этих сплавов. Возможно, это связано с выходом железа из выделений второй фазы в твердый раствор [4], что может приводить к увеличению электронной проводимости оксидной пленки. Несмотря на

большое количество работ, посвященных исследованию коррозии многокомпонентных сплавов, в настоящее время нет единого мнения по поводу механизмов этого явления.

Изменение толщины оксидной пленки на штатных твэлах ВВЭР-1000 типично для окисления многокомпонентных сплавов. Так, например, для твэлов с оболочкой из сплава Zirlo (близкого по составу к сплаву Э635) после эксплуатации в реакторе типа PWR соответствующий профиль окисления (рис. 6) имеет такой же вид, как и у оболочек из сплава Э635 после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 (см. рис. 3).

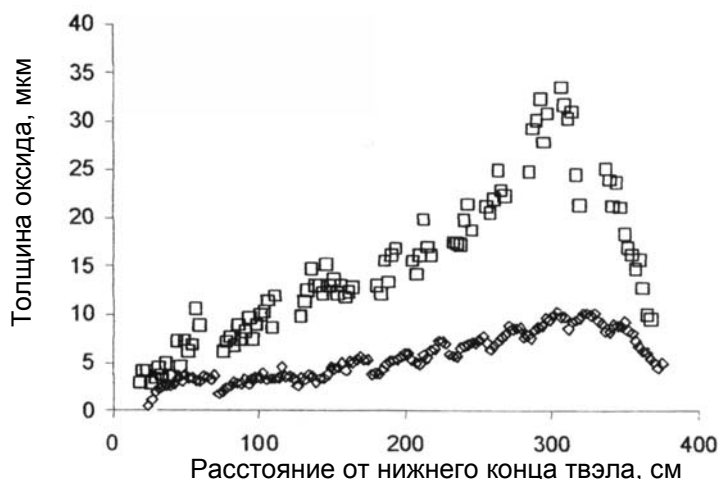


Рис. 6. Высотное изменение толщины оксидной пленки, измеренной вихретоковым методом, в сплаве Zirlo с низким и стандартным содержанием олова для выгораний 52...53 (\square) и 26 (МВт-сут)/кгU (\diamond) [5-6]

Проведенные исследования штатных ТВС ВВЭР-1000 позволяют сделать оценку как состояния оболочек твэлов из сплава Э635 с выгоранием, близким к предельно достижимому в реакторах ВВЭР, так и модельности условий испытаний в реакторе МИР.

На рис. 7 показана зависимость толщины оксидной пленки на наружной поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 от времени эксплуатации в реакторах ВВЭР-1000 и МИР.

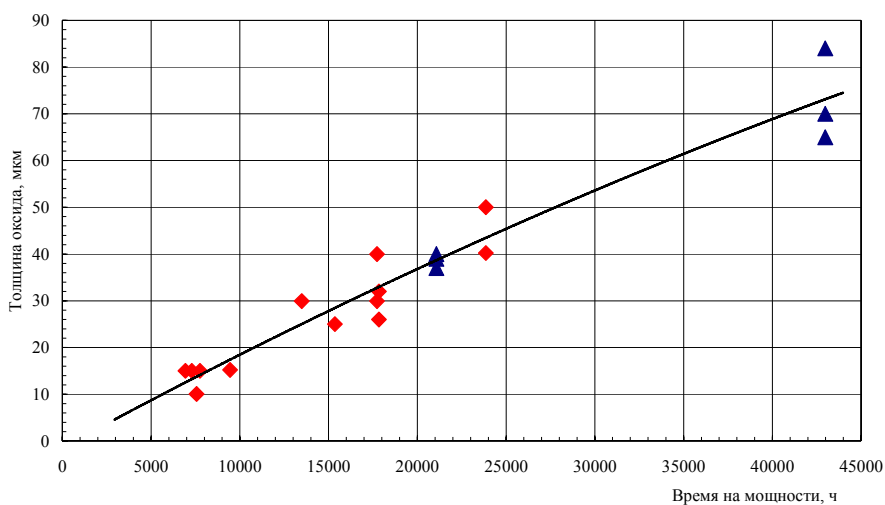


Рис. 7. Зависимость толщины оксидной пленки на наружной поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 от времени эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 (\blacktriangle) и МИР (\blacklozenge)

Как можно видеть (см. рис. 7), максимальные значения толщины оксидных пленок, полученные в реакторе МИР, достаточно хорошо согласуются с

результатами измерений на штатных ТВС ВВЭР-1000. С учетом того, что испытания в реакторе МИР были проведены в режиме локального подкормки

теплоносителя, результаты, приведенные на рис. 7, подтверждают одно из главных преимуществ сплава Э635 – неподверженность нодулярной коррозии в условиях локального поверхностного кипения.

Окисление оболочек сопровождалось поглощением водорода, массовая доля которого в оболочках из сплава Э635 превышает массовую долю водорода в оболочках из сплава Э110 при аналогичном уровне выгорания топлива. Однако тангенциальная ориентация образующихся гидридов позволяет оболочкам из сплава Э635 сохранять остаточную пластичность, не вызывающую опасений, с точки зрения эксплуатации твэлов. Известно, например, что при более высоком содержании водорода в оболочках из сплава Zr₉₀ [7] или сплава Э110 [8] твэлы успешно работали длительное время до высоких выгораний топлива.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования коррозии оболочек твэлов из сплава Э635, облученных в реакторе МИР до среднего выгорания ~38...41 (МВт·сут)/кгU и в реакторе ВВЭР-1000 в течение 3 и 6 лет.

1. Испытания в реакторе МИР показали высокую стойкость сплава Э635 к нодулярной коррозии в условиях локального подкипания теплоносителя.

2. В результате исследования структуры оболочек экспериментальных твэлов и штатных ТВС установлено, что, несмотря на высокую скорость равномерной коррозии (толщина оксидного слоя ~ 80 мкм при предельном уровне выгорания топлива 72 (МВт·сут)/кгU), сплав Э635 сохраняет высокую прочность ($\sigma_B = 530...580$ МПа; $\sigma_{0,2} = 500...40$ МПа) и запас пластичности ($\delta_0 \geq 8\%$), достаточный для безопасной эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.Б. Андреева, Г.И. Маершина, Г.П. Кобылянский. *Очаговая коррозия циркониевых сплавов.*

Факторы и механизмы: Обзор. М: ЦНИИ-атоминформ, 1989, 42 с.

2. Г.П. Кобылянский, А.Е. Новосёлов. *Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе:* Справочные материалы по реакторному материаловедению. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996, 176 с.

3. F. Garzarolli, R. Manzel, K. Woods. Cladding Development to Meet the Challenge of Modern LWRs. *Proced // Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. August 10-14, 1997. La Grange Park, Illinois 60526 USA, v. 2, p. 977-983.*

4. Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов, А.В. Обухов, З.Е. Островский, В.Н. Шишов, А.В. Никулина, В.А. Маркелов. Радиационные повреждения циркониевого сплава Э635 в элементах конструкции ТВС ВВЭР-1000 // *Физика и химия обработки материалов.* 2009, №3, с. 18-25.

5. Otto A. Besch, Suresh K. Yagnik, Keith N. Woods, Craig M. Eucken, and E. Ross Bradley. Corrosion behavior of duplex and reference cladding in NPP Grohnde // *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295.*

6. H.K. Yueh, R.L. Kesterson, R.J. Comstock, D.J. Colburn, H.H. Shah, M. Dahlback, L. Hallstadius. Improved ZIRLO cladding performance through chemistry and process modifications // *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467, 2006, p. 27-28*

7. P. Bossis, D. Pecheur, K.Hanifi, J. Thomazet, M. Blat. Comparison of High Burn-Up Corrosion on M5 and Low Tin Zircaloy-4 // *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467, 2006, p. 494-525.*

8. В.А. Цыканов, В.К. Шамардин, А.Б. Андреева и др. Материаловедческие исследования ТВС реактора ВК-50 // *Атомная энергия.* 1984, т. 56, в. 3, с. 131-134.

Статья поступила в редакцию 29.11.2011 г.

КОРОЗИЯ СПЛАВУ E635 В УМОВАХ РЕАКТОРІВ ВВЕР-1000

*І.Н. Волкова, А.Є. Новоселов, Г.П. Кобыляньський, А.Н. Костюченко,
В.Ф. Коньков, В.В. Новиков, М.М. Перегуд*

Досліджено корозію оболонок твелів зі сплаву E635 після випробування в реакторі МИР і штатної експлуатації протягом 3 та 6 років у реакторах ВВЕР-1000. Показано, що корозія оболонок і поглинення водню не є обмежувальним фактором для експлуатації твелів ВВЕР-1000 до вигорання ~ 79 (МВт·сут)/кгU.

CORROSION OF ALLOY E635 IN CONDITIONS OF REACTORS WWER-1000

*I.N. Volkova, A.E. Novoselov, G.P. Kobilyanskiy, A.N. Kostyuchenko,
V.F. Konikov, V.V. Novikov, M.M. Peregud*

Corrosion of fuel element claddings produced of alloy E635 after testing in reactor MIR and standard operation during 3 and 6 years in reactors WWER-1000 is studied. It is shown that corrosion of claddings and absorption of hydrogen are not the limiting factors for operation of fuel elements in WWER-1000 up to burn-up of ~70 (MWt·day)/kgU.