

ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ВЫХОДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СТАЛЕЙ ЧЕРЕЗ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАССОПЕРЕНОС В ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРАХ С ТЯЖЕЛЫМИ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

П.Н. Мартынов, К.Д. Иванов, О.В. Лаврова, С.-А.С. Ниязов, В.М. Шелеметьев, В.В. Ульянов, Р.П. Садовничий, А.С. Фомин
ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



На основании анализа имеющихся экспериментальных данных вынесены количественные оценки интенсивности поступления металлических примесей непосредственно в теплоноситель. Показано, что в неизотермических условиях циркуляционного контура их доля может составлять 50% и выше от общей интенсивности окисления матрицы стали, что необходимо учитывать при разработке систем технологии теплоносителя.

Ключевые слова: диффузия, металлические компоненты, оксидные покрытия, массоперенос, жидкометаллические теплоносители.

Key words: diffusion, metal components, oxide coating, mass transfer, liquid metal.

Обоснование производительности, ресурса и габаритов устройств технологии теплоносителя включает в себя численные оценки результатов взаимодействия теплоносителя с конструкционными материалами первого контура. Это взаимодействие определяет, с одной стороны, локальное и интегральное потребление кислорода, важное для обоснования устройств введения кислорода в теплоноситель, а с другой стороны, поступление металлических примесей в теплоноситель.

Известно, что чрезмерное накопление металлических примесей, которые при нормальных условиях эксплуатации находятся, в основном, в окисленном состоянии, может привести к образованию на теплопередающих поверхностях различных отложений, приводящих к ухудшению их функциональных характеристик. Кроме того, по этой же причине возможно образование в трактах циркуляции теплоносителя блокад проходных сечений с затруднениями и даже полным прекращением расхода. Выход сформированных в теплоносителе твердых частиц на основе оксидов компонентов конструкционных сталей на границу раздела теплоносителя с защитным газом и далее непосредственно в газовую систему РУ может приводить к загрязнению газовой системы, ухудшению радиационной обстановки и нарушениям работоспособности соответствующего оборудования.

© П.Н. Мартынов, К.Д. Иванов, О.В. Лаврова, С.-А.С. Ниязов, В.М. Шелеметьев, В.В. Ульянов, Р.П. Садовничий, А.С. Фомин, 2013

Оценка масштаба поступления металлических компонентов конструкционных сталей важна для обоснования устройств фильтрации теплоносителя и защитного газа, а также для оценки радиационных свойств теплоносителя.

До недавнего времени такая оценка осуществлялась исходя из экспериментальных данных по выходу металлических компонентов стали в теплоноситель, полученных при экспозиции образцов в статических установках [1]. В целом, эти данные позволили выявить временную зависимость интенсивности выхода металлических компонентов, показавшую затухающий характер процесса с интенсивным выходом в начальный момент (50% относительно общего количества окислившихся металлических примесей и более) и ее снижением в течение примерно 500–800 часов до уровня ~ 1–2%. Именно эти значения и использовались в дальнейшем для соответствующих численных оценок при длительной экспозиции сталей в тяжелых теплоносителях.

Однако такое развитие процесса окисления, по-видимому, характерно для практически изотермических условий, которые были реализованы в упомянутых экспериментах. Для неизотермических условий, наиболее интересных для практики, ситуация может отличаться коренным образом. Постараемся показать это путем соответствующих численных оценок.

Оценку доли потерь металла в теплоноситель можно выполнить на основании сравнения данных по толщине сформированной оксидной пленки и удельной потери массы образца. Допуская, что материалом оксидной пленки является магнетит, плотности кислорода и железа в котором известны, нетрудно рассчитать массу кислорода и железа в пленке заданной толщины. Учитывая, что измеренный привес образца складывается из массы присоединившегося кислорода и массы потерянного железа, нетрудно вывести расчетную формулу для относительных потерь железа в теплоноситель:

$$\alpha = \frac{(\Delta m_{\text{изм.}} - \Delta m_0^{\text{пл.}})}{\Delta m_{\text{Fe}}^{\text{пл.}} + (\Delta m_{\text{изм.}} - \Delta m_0^{\text{пл.}})}, \quad (1)$$

где соответствующие индексы в изменении масс указывают на результаты измерений привесов или потерь массы и расчетов по толщине пленки.

Для оценки относительных потерь металла данным методом, воспользуемся экспериментальным материалом [2] по окислению различных сталей в свинце-висмуте на достаточно длительной временной базе.

Ниже представлены результаты выполненных нами по формуле (1) оценок относительных потерь металлических компонентов сталей.

Для образцов стали D-9 (легированная аустенитная сталь, содержащая 13,6% Cr и 13,6% Ni) в виде труб при экспонировании в теплоносителе с концентрацией кислорода $(3-5) \cdot 10^{-6}$ % масс. в течение 1–3 тысяч часов при температурах 460 и 550°C рассчитанные значения относительных потерь составили от 15 до 24%.

Для образцов стали 316 (легированная аустенитная сталь с содержанием ~16–18% Cr и ~10–18% Ni), экспонировавшихся в тех же условиях, полученные значения α составили от 27 до 39%.

Для образцов стали T-91 (легированная феррито-мартенситная сталь, содержащая ~ 8% Cr) при экспонировании в теплоносителе с концентрацией кислорода $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ % масс. $\alpha \sim 21\%$ ($t = 460^\circ\text{C}$, $\tau = 1500\text{ч}$) и $\alpha \sim 5\%$ ($t = 400^\circ\text{C}$, $\tau = 3000\text{ч}$).

Следует отметить, что в ряде случаев оценки, проведенные по рассматриваемой методике, дали отрицательные значения α . Это можно объяснить наличием на образцах остатков теплоносителя, приводящих к завышенным значениям при определении привесов. По этой же причине представленные выше результаты следует рассматривать как минимальные оценки.

Оценку выхода металлических компонентов в теплоноситель можно выполнить также из данных о содержании металлических компонентов в оксидной пленке и о соответствующих потерях толщины стали.

Для этих условий на основе баланса компонентов стали выражение для потерь металлических компонентов, записанное через коэффициент пропорциональности к общему потоку металла из матрицы, имеет следующий вид:

$$\beta = 1 - \frac{\rho_{пл}}{\rho_{ст}} \cdot \frac{\delta}{\Delta}, \quad (2)$$

где $\rho_{пл}$ – плотность металлических компонентов в оксидной пленке; $\rho_{ст}$ – плотность металлических компонентов в стали; δ – толщина оксидной пленки; Δ – потеря толщины стали.

При наличии экспериментальных данных о толщине оксидной пленки и одновременно о глубине проникновения оксидного слоя в матрицу стали соотношение (2) позволяет непосредственно оценивать среднюю интенсивность выхода металлических компонентов в теплоноситель за рассматриваемый период времени.

В таблице 1 приведены некоторые данные по результатам экспозиции различных сталей в свинцовом теплоносителе при температурах 610 и 650°C продолжительностью от 3200 до 10600 часов в виде толщин сформированных оксидных пленок и измеренных изменений толщин образцов сталей. Выполненные нами соответствующие оценки численных значений β для этих условий также приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, расчетные значения потерь металлических компонентов в теплоноситель в зависимости от условий и времени экспозиции сталей варьируются от 17 до 49%. Эти оценки также следует рассматривать как минимальные, поскольку в расчетной формуле плотность металла в оксидной фазе принималась равной теоретической для магнетита, которая составляет 3,8 г/см³. Однако в реаль-

Таблица 1

Результаты расчетов относительных потерь компонентов стали в теплоноситель по формуле (2)

Марка стали	Толщина пленки, δ , мкм	Потеря толщины стали Δ , мкм	β
ЭП-823	74	52	0,31
	130	98	0,34
	74	52	0,30
	130	107	0,40
	139	117	0,45
	158	135	0,43
ЭИ-852	84	52	0,21
	158	98	0,21
	102	80	0,37
	112	98	0,44
С имплантацией Cr	112	107	0,49
С имплантацией La	112	107	0,49
ЭИ-732	84	52	0,21
	102	61	0,23
	93	60	0,24
	112	98	0,24
015X16H15M3T (ЭК 16ЗИД)	56	33	0,17
	65	52	0,39
ЭП-900	102	80	0,34
	158	126	0,38
ЭП-38	121	107	0,45

ности, как следует из многочисленных данных металлографических исследований, плотность оксида за счет соответствующих пустот в его структуре может быть существенно ниже.

В качестве примера можно привести результаты металлографических исследований стали ЭИ-852 (рис. 1–3), для которых получены численные оценки соответственно $\beta = 0,37$ и $\beta = 0,44$.

Учет пористости сформировавшихся пленок (по данным представленных рисунков), которая в первом случае оказалась заполненной свинцом, позволил откорректировать данные табл. 1 в части стали ЭИ 852. Численные значения потерь как в первом, так и во втором случаях возросли до уровня порядка 60%.

По-видимому, данная величина более правильно отражает реальные потери. Об этом свидетельствуют и следующие дополнительные соображения.

На рисунке 3 представлено распределение элементов по толщине оксидной пленки. Анализ этих данных показывает, что на внешней границе пленки отсутствует в виде отдельной фазы магнетитовый подслоя.

Сам факт отсутствия магнетитового подслоя в оксидной пленке, который образуется на внешней границе оксидного слоя и теплоносителя, свидетельствует, что потери составляют не менее 51% (см. формулу (2) при $\delta = \Delta$). Кроме того, наличие разуплотнения поверхностного слоя матрицы (рис. 2), примыкающего к внутренней зоне окисления, а также наличие в этой зоне ярко выраженного пористого слоя показывают, что реальные потери должны быть заметно выше 51%.

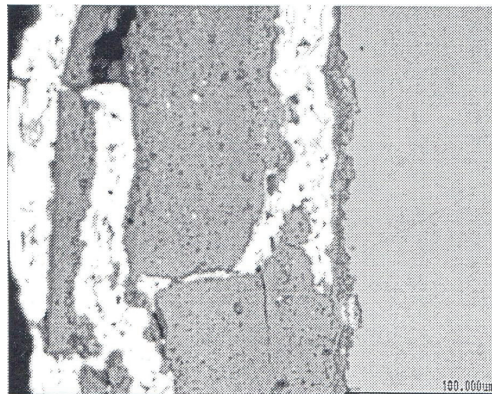


Рис. 1. Оксидная пленка на стали ЭИ852 после испытаний при 610°C в течение 7400 ч

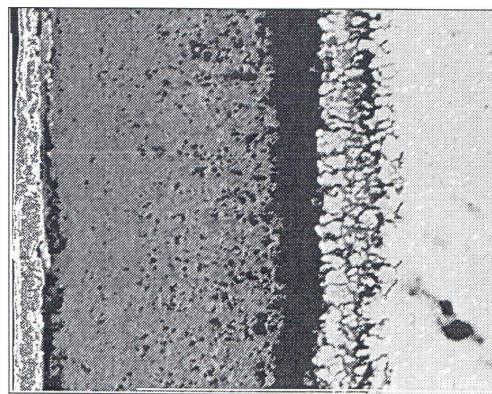


Рис. 2. Оксидная пленка на стали ЭИ852 после испытаний при 650°C в течение 8500 ч

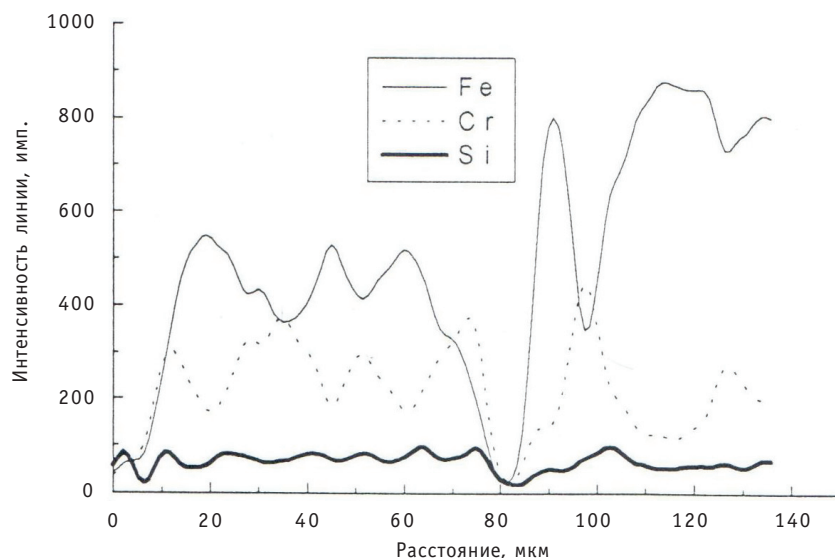


Рис. 3. Распределение химических элементов в окисной пленке на стали ЭИ-852 после испытаний при 650°C в течение 8500 ч

Таким образом, приведенные примеры показывают, что даже на достаточно большой временной базе относительные потери металла в теплоноситель в неизотермических условиях могут существенно (на порядок и более) превышать 1–2 %, что необходимо учитывать при разработке систем технологии теплоносителя.

Настоящие исследования проводятся при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (ГК № 16.516.11.6083).

Литература

1. Иванов К.Д., Лаврова О.В., Салаев С.В. Использование разработанной методики оценки диффузионного выхода металлических компонентов из сталей для изучения коррозионной стойкости этих сталей в тяжелых теплоносителях: Тез. докл./«Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах»-2005. – С. 117.
- 2 OECD/NEA Nuclear Science Committee Working Party on Scientific Issues of the Fuel Cycle Working Group on Lead-bismuth Eutectic «Handbook on Lead-bismuth Eutectic». – 2007. – P. 238-270.

Поступила в редакцию 25.09.2012

ABSTRACTS OF THE PAPERS**УДК 621.039.54**

Water Cooled Reactor VVER SCP (preliminary elaboration) \ Kirillov P.L.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obnibsk, 2013. 10 pages, 5 tables. – References, 22 titles.

Brief review on the state of nuclear power engineering on 01.01.2013 is presented here. The project of nuclear reactor cooled with water at supercritical pressure – VVER SCP based on operation experience of such nuclear reactors as WWER, PWR, BWR, RBMK (more than 14000 reactor–years), long term experience of thermoelectric stations on fossil fuel, where steam at supercritical and super–super–critical pressures is used. Advantages of such type of reactor are listed as well as scientific and technical problems to be solved. Preliminary estimations in accordance with INPRO approach are made. Knowledge accumulated during last 10 years in this field allows reactor concept to be specified and the project of experimental reactor of small power to be launched.

УДК 621.039.534

Effect of of the Diffusion of Metal Components out of Steel through the Oxide Coating on Mass Transfer in Flow Circuit with Heavy Lead–containing Coolants \ P.N. Martynov, K.D. Ivanov, O.V. Lavrova, S.–A.S. Niasov, V.M. Shelemetev, V.V. Ulyanov, R.P. Sadovnichy, A.S. Fomin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obnibsk, 2013. 5 pages, 1 table, 3 illustrations. – References, 3 titles.

Article is devoted the interaction of structural steel with heavy lead-containing coolants on the definition of the diffusion effect of metal components steel output through the oxide coating on the mass transfer in the flow circuit. Based on the analysis of experimental data rendered quantitative estimates of the intensity of metallic impurities proceeds directly into the coolant. It is shown that in the non-isothermal conditions of the circulation circuit, their share could be 50% or more of the total intensity of the oxidation of the matrix of steel, which must be considered when developing systems cooling technologies.

УДК 669–1

Mining Conditions Passivation on Steel Pipe Heaters Steam Generator NPP \ Pavlenko V.I., Lebedev L.L., Prozorov V.V., Doilnitsyn V.A.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obnibsk, 2013. 8 pages, 4 tables. – References, 4 titles.

Electrochemical studies conducted on samples of pipe heaters steam generators made of steel 08X18H10T not of used after washing with acid solutions and complexing with various additives followed by passivation or without passivation. Found that the best passivation marked processing samples in solutions containing aluminum nitrate – a stationary potential, while in comparison with the investigation of shifts to a more positive region, which indicates the high shielding of active sites on the surface of the metal.

УДК 621.039.72

The Titanosilicate Glass Matrix for Immobilization of the Wastes Containing f-elements \ A.S. Aloy, Y.A. Barbanel, A.V. Trofimenko; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obnibsk, 2013. 7 pages, 5 tables, 8 illustrations. – References, 4 titles.

The compositions of titanosilicated glasses were defined in the ternary system $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, which provide not only a perfect glassy-like structure (body) formation, but also associative groups of mineral-like compounds–fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_9$) and perovskite (SrTiO_3) were implemental as well. These associates can incorporate f-elements very firmly. To study how these associates can incorporate f-elements europium and uranium oxides were added to the system in amount of 3 wt.%. Transformation, which took place during the presynthesis of glasses and their crystallization, were investigated by X-ray diffraction (XRD) and differential-thermo analysis (DTA). Distribution of Eu and U throughout the melts body in steady state conditions was detected using laser-fluorescence method. As a result, Eu was uniformly distributed in the volume while U has a tendency has a tendency on sedimentation at bottom part due to gravitation. Oxidation state for Eu was (+3) and U was in (+6) state. Because glass networks were based mineral-like associates, namely