

ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ВОДНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

А.Ю. Мелеховец, И.В. Пышин

НИЦ «Курчатовский институт»

123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1



Одним из лимитирующих факторов эксплуатации ядерного реактора является деградация конструкционных материалов активной зоны и оболочек твэлов, выполненных из циркониевых сплавов, под действием водного теплоносителя. Так для реакторов ВВР характерно локальное усиление коррозии поверхности оболочки топливного канала из Zircaloy-2 вблизи от стальных стержней системы управления защитой (СУЗ) (теневая коррозия). Общепринятое объяснение состоит в том, что это явление вызвано гальваническим эффектом.

Представленная математическая модель показывает, что разнородные металлы в активной зоне (циркониевый сплав и сталь) образуют коррозионный гальванический элемент, в результате чего происходит усиление местной коррозии циркониевого сплава. В ВВР и ВВЭР за счет большого расстояния между конструктивными элементами активной зоны с разными электрохимическими потенциалами процесс гальванической коррозии идет более равномерно по большей площади корродирующего элемента, поэтому теневая коррозия не возникает. Однако вклад гальванических эффектов в общий коррозионный процесс может быть значительным.

Ключевые слова: коррозия, твэл, циркониевый сплав, оксидная плёнка, гальванический эффект, электрохимический потенциал.

ВВЕДЕНИЕ

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 – 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 актив-

© *А.Ю. Мелеховец, И.В. Пышин, 2020*

ных металлов (никель, сталь). При этом форма элемента часто отпечатывается в виде коррозионной тени на поверхности сплава циркония. Поэтому такую коррозию называют «теновая коррозия» (в англоязычной литературе – «Shadow Corrosion») [6 – 11]. Наиболее часто теновая коррозия наблюдается на поверхностях топливных каналов BWR вблизи стержней СУЗ (рис. 1 [9]).

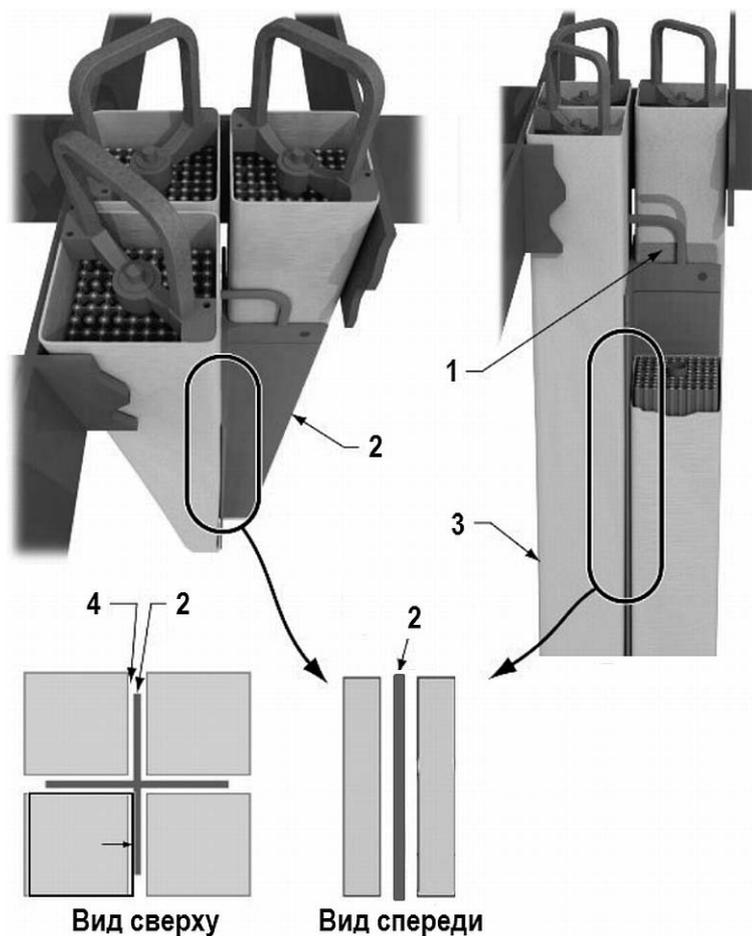


Рис. 1. ТВС реактора BWR [9]: 1 – коррозионная «тень»; 2 – стержень СУЗ; 3 – топливный канал; 4 – зазор

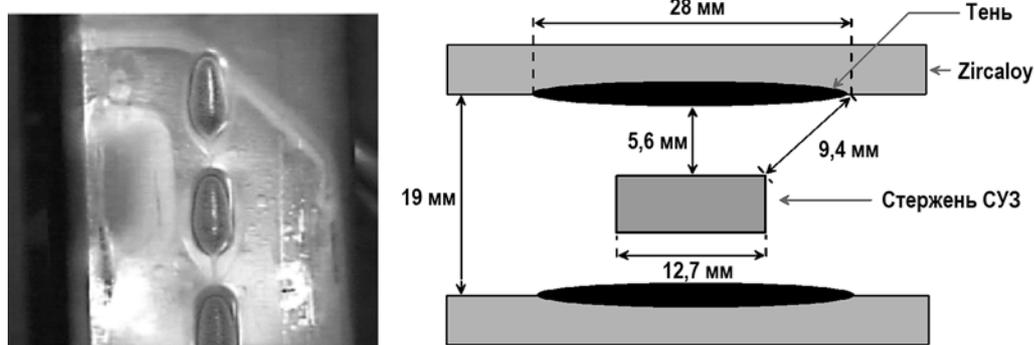


Рис. 2. Фото и схема теновой коррозии на поверхности топливного канала BWR [6, 7]

Исследования показывают, что толщина оксида в области «тени» значительно больше, чем за её пределами (рис. 2) [6, 7, 12, 13]. Общепризнанное объяснение механизма

данного явления – гальваническая коррозия [10, 11, 14].

Следует отметить, что подобные гальванические коррозионные явления хорошо известны в ряде областей техники, разработаны и методы защиты от них. Так на некоторых типах 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 отсутствие 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, а вклад этого вида коррозии в общую картину фронтальной коррозии твэлов в ВВЭР может быть значительным.

В данной работе строится математическая модель гальванической коррозии циркониевых оболочек твэлов и предпринимается попытка оценить расчетным путем вклад данного вида коррозии в общий коррозионный процесс в АЗ ВВЭР с учетом особенностей ее конструкции.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ, ВКЛЮЧЕННЫЕ В МОДЕЛЬ

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



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

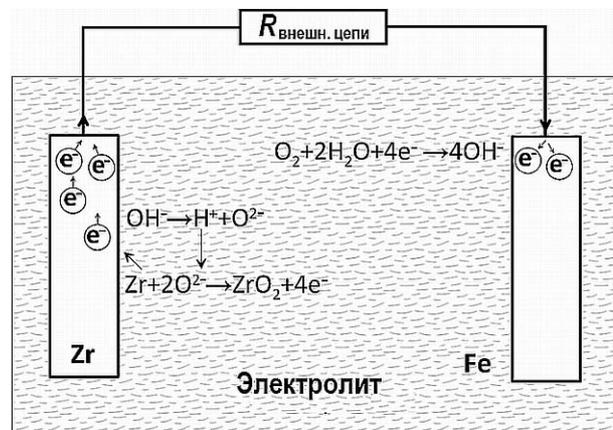


Рис. 3. Схема коррозионного гальванического элемента Zr - Fe

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

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^0 + RT/(nF) \cdot \ln C(\text{Me}^{n+}), \quad (2)$$

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

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



Константа равновесия имеет вид

$$K = C(\text{Me}^{n+}) \cdot C(\text{OH}^-)^n / C(\text{Me}(\text{OH})_n). \quad (4)$$

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

$$L_{\text{Me}(\text{OH})_n} = C(\text{Me}^{n+}) \cdot C(\text{OH}^-)^n. \quad (5)$$

Значения произведений растворимостей труднорастворимых гидроксидов имеются в справочниках.

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

$$K_W = C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) \quad (6)$$

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

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

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Fe}}^0 - \varphi_{\text{Zr}}^0 + \frac{RT}{F} \left(\frac{\ln L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{2} - \frac{\ln L_{\text{Zr}(\text{OH})_4}}{4} \right), \quad (7)$$

Для температуры 320°C (активная зона ВВЭР) $\varepsilon = 1,8 \text{ В}$.

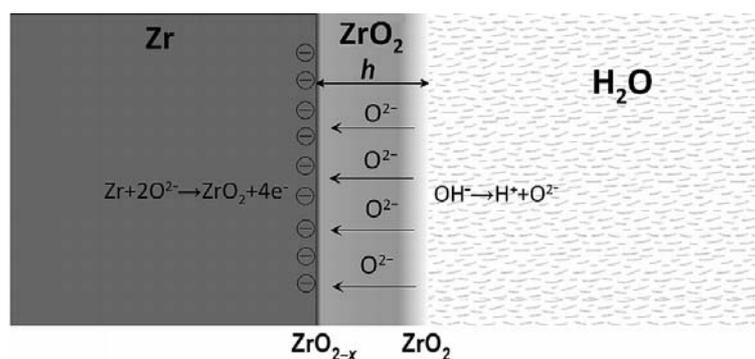


Рис. 4. Окислительный процесс на аноде коррозионного гальванического элемента (h – толщина оксидной плёнки; x – степень нестехиометричности оксида циркония на границе между оксидной пленкой и металлом)

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.

Таким образом, скорость развития коррозионного процесса зависит от процессов, обеспечивающих деполяризацию анода коррозионного гальванического элемента.

Рассмотрим два предельных по степени случая поляризации анода при развитии гальванической коррозии: короткое замыкание коррозионного гальванического элемента и «саморазряд» коррозионного гальванического элемента.

Короткое замыкание коррозионного элемента

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

$$C_0^W = 2\rho_{ZrO_2} / \mu_{ZrO_2}. \quad (8)$$

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

$$C_0^M = (2 - x)\rho_{ZrO_2} / \mu_{ZrO_2}. \quad (9)$$

Диффузионный поток O^{2-} через оксидную пленку

$$J_0 = D_0(C_0^W - C_0^M) / h = xD_0\rho_{ZrO_2} / (h \cdot \mu_{ZrO_2}), \quad (10)$$

где D_0 – коэффициент диффузии кислорода в ZrO_2 ; h – толщина оксидной пленки.

Диффузионному потоку J_0 соответствует коррозионный ток короткого замыкания через анод площадью S :

$$I_{K3} = 2FJ_0S. \quad (11)$$

По закону Ома, внутреннее сопротивление

$$r = \varepsilon / I_{K3} = \varepsilon / (2FJ_0S). \quad (12)$$

Скорость коррозии (коррозионного привеса $кг/(м^2 \cdot с)$) в режиме короткого замыкания в соответствии с законом Фарадея примет вид

$$G_{K3} = \mu_0 I_{K3} / (2FS). \quad (13)$$

Саморазряд коррозионного гальванического элемента

Рассмотрим коррозию образца Zr , электрически изолированного от других металлических конструктивных элементов. В этом случае коррозионный элемент формально разомкнут, что, с точки зрения электротехники, соответствует саморазряду гальванического элемента.

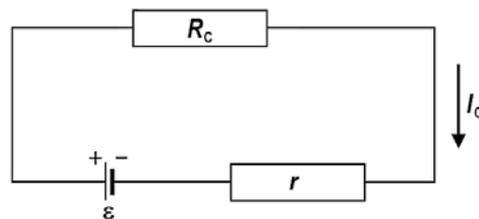


Рис. 5. Схема саморазряда коррозионного гальванического элемента

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:

$$I_c = 2FSG_c/\mu_0, \quad (14)$$

$$R_c = \varepsilon/I_c - r. \quad (15)$$

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 Zr-сплава от времени (рис. 6) [20].

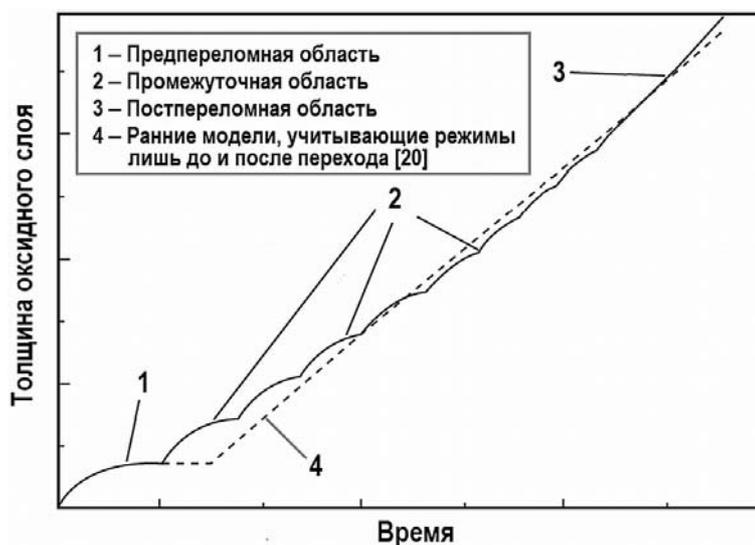


Рис. 6. Качественное представление зависимости коррозионного привеса образца циркониевого сплава от времени

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

$$(\Delta W)^3 = k_1 t, \quad (16)$$

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:

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

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.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Все остальные варианты развития гальванического коррозионного процесса сводятся к разряду коррозионного элемента по схеме, промежуточной между коротким замыканием и саморазрядом (рис. 7).

Сопrotивление R_3 (см. рис. 7) 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 $R_3 = 0$. В случае если корродирующий образец циркониевого сплава электрически изолирован от других ме-

таллических частей установки, то коррозионный гальванический элемент функционирует в режиме саморазряда и $R_3 \rightarrow \infty$.

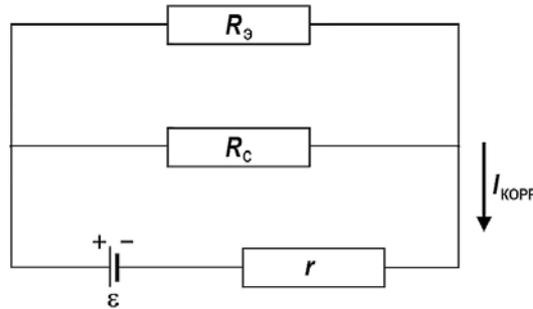


Рис. 7. Схема работы коррозионного гальванического элемента

В общем случае коррозионный ток

$$I_{\text{КОПП}} = \frac{\varepsilon}{\frac{R_c R_3}{R_c + R_3} + r}. \quad (19)$$

Соответственно, скорость коррозии

$$G_{\text{КОПП}} = \frac{\mu_0 \varepsilon}{2FS \left(\frac{R_c R_3}{R_c + R_3} + r \right)}. \quad (20)$$

Моделирование развития коррозии с разной скоростью сводится в рамках данного представления к варьированию R_3 . Один из вариантов расчетной зависимости скорости коррозионного привеса от R_3 для единичной площади электродов показан на рис. 8.

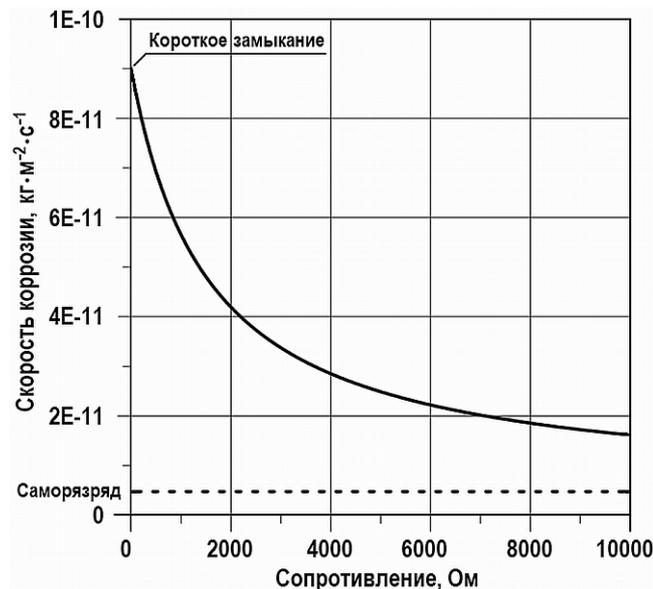


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии от сопротивления в цепи разряда коррозионного гальванического элемента

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 противокор-

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

$$P = \frac{G_{\text{КЗ}} - G_{\text{КОРР}}}{G_{\text{КЗ}}} \cdot 100\%. \quad (21)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

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 табл. 1.

Таблица 1
Взаимосвязь параметров коррозионного гальванического процесса

	Степень защиты, %	Плотность тока, А/м ² · 10 ³	Скорость коррозии, кг/м ² с · 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				

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.

Из таблицы видно, что для достижения хотя бы 50%-ой 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, с учетом плотной компоновки АЗ ВВЭР, по крайней мере, для части твэлов не обеспечивается 50%-ая 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]. Этот вид коррозионного воздействия ранее не был зафиксирован в ВВЭР, возможно, потому, что при обнаружении соответствующего местного усиления фронтальной коррозии его относили к действию других коррозионных механизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведённых расчетов свидетельствуют, что гальванический механизм может играть существенную роль в общем коррозионном процессе в АЗ ВВЭР.

Теневая коррозия наблюдается в ВВЭР и пока не обнаружена в РВЭР и ВВЭР, но связано это не с отсутствием в ВВЭР гальванической коррозии, а с тем, что в ВВЭР стальные элементы СУЗ настолько близки к поверхностям топливных каналов из Zircoloy, что коррозионный процесс локализован, и продукты коррозии формируют своеобразную «тень» СУЗ. В ВВЭР за счет большего расстояния между конструктивными элементами с разными электрохимическими потенциалами гальваническая коррозия способна развиваться относительно равномерно по всей поверхности твэла, при этом ее вклад в общий коррозионный процесс в АЗ может быть значительным.

Гальванические коррозионные явления следует учитывать при эксплуатации существующих и проектировании будущих ЯЭУ. Необходимо их дальнейшее изучение.

Литература

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. –// ВАЭТ. Сер. ФПП 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. Technical Report Ser. No. 388.* – IAEA, Vienna. – 1998.
5. Страссер А. Мировой опыт эксплуатации твэлов легководных реакторов. // Атомная техника за рубежом. – 1986. – № 9. – С. 28.
6. Chatelain A. et al. Enhanced Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Proximity to Other Metals: The «Shadow Effect». / Proc. of the 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. – West Palm Beach, USA. – 1994. – PP. 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 Palm Beach, Florida. – 1994. – PP. 580-586.
9. Mahmood S.T., Cantonwine P.E., Lin Y.P., Crawford D.C. Shadow Corrosion-Induced Bow Of Zircaloy-2 Channels. / In: Proc. of the XVI-th Intern. Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. – Chengdu, China. – 2010. DOI: <https://doi.org/10.1520/STP152920120038>.
10. Lysell, G., Nystrand, A., and Ullberg, M., Shadow Corrosion Mechanism of Zircaloy. // Journal of ASTM International. – 2005. – Vol. 2. – No. 6. – PP. 1-17. DOI: <https://doi.org/10.1520/JAI12374>.
11. P. Barberis, M. Skocic, D. Kaczorowski, D. Perche, Y. Wouters, K. Nowotka Shadow corrosion: Experiments and modeling. // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 523. – PP. 310-319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.001>.
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. – PP. 236-257; DOI: <https://doi.org/>

10.1520/STP35574S .

13. *Adamson R., Cox B., Rudling P., Strasser A., Wikmark G.* The Annual Review of Zirconium Alloy Technology for 2000. / ZIRAT5 Annual Report. – Molnlycke: 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. – PP. 591-596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.002> .

15. *Greek A.* The first hydrofoil ships in the XXI-st century are being built in Russia. // Popular Mechanics. – 2017. – Iss. 3. – PP. 68-73.

16. *Adamson R., Garzarolli F., Cox B., Strasser A., Rudling P.* Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys. ZIRAT12/IZNA7 Special Topics Report, ANT International, Molnlycke, 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X> .

18. *Hudson Daniel, Ni Na, Lozano-Perez Sergio, Saxey David, English Colin, Smith George D.W., Sykes John, Grovenor Chris.* The Atomic Scale Structure and Chemistry of the Zircaloy-4 Metal-Oxide Interface. / Proc. of the XIV-th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems. – Virginia Beach, VA, August 23-27, 2009. – P. 1407.

19. *Ni N., Hudson D., Wei J., Wang P., Lozano-Perez S., Smith G.D.W., Sykes J.M., Yardley S.S., Moore K.L., Lyon S., Cottis R., Preuss M., Grovenor C.R.M.* How the Crystallography and Nanoscale Chemistry of the Metal/Oxide Interface Develops during the Aqueous Oxidation of Zirconium Cladding Alloys. // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60. – PP. 7132-7149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.021> .

20. *Hillner E., Franklin D.G., Smees J.D.* Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation. // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 278. – PP. 334-345. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00230-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00230-5) .

21. *Kass S.* Aqueous corrosion of the zircaloys at low temperatures. // J. of Nuclear Materials. – 1969. – Vol. 29. – Iss. 3. – PP. 315-321. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90208-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90208-6) .

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. Учебное пособие. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2011.

Поступила в редакцию 23.01.2020 г.

Авторы

Мелеховец Александр Юрьевич, аспирант
E-mail: melehovetsay@gmail.com

Пышин Илья Валентинович, в.н.с.,
E-mail: pyshin_iv@nrcki.ru

UDC 621.039.546

GALVANIC CORROSION OF ZIRCONIUM ALLOYS IN WATER COOLANT

Melehovets A.Y., Pyshin I.V.

National Research Center «Kurchatov Institute»
1 Akademika Kurchatova sq., Moscow, 123182 Russia

ABSTRACT

One of the factors limiting the operation of a nuclear reactor is degradation of the core structural materials and the fuel claddings made of zirconium alloys in water coolant. Thus, it is typical of BWR reactors to have the Zircaloy-2 fuel channel

cladding surface corrosion accelerated locally near the stainless steel control blade (shadow corrosion). A common explanation is that galvanic effect is responsible for the phenomenon.

The presented mathematical model shows that dissimilar metals in the core (zirconium alloy and steel) form a corrosive galvanic element which results in accelerated local corrosion of the zirconium alloy. In VVER reactors, due to a great distance between the core structural elements with different electrochemical potentials, the galvanic corrosion process is more uniform over the corroding element's large area, so no shadow corrosion occurs. The contribution of galvanic effects to the overall corrosion process can be however substantial.

Key words: corrosion, fuel element, zirconium alloy, oxide film, galvanic effect, electrochemical potential.

REFERENCES

1. Reshetnikov F.G., Bibilashvili Yu.K., Golovnin I.S. *Development, production and operation of fuel elements for energy reactors*. Moscow. Energoatomizdat Publ., 1995. 317 p. (in Russian).
2. Bibilashvili Yu.K., Velikhanov A.G., Ioltukhovskiy A.G. Experience in operating fuel elements in VVER reactors, including contingency analysis. *VANT. Ser. FRP and RM*. 1997, v. 1-2, pp. 84-105 (in Russian).
3. *The Safety of WWER and RBMK Nuclear Power Plants*. Review. IAEA TECDOC-773. IAEA. Vienna, 1994.
4. *Review of Fuel Failures in Water Cooled Reactors*, IAEA Report. Technical Report Ser. No. 388. IAEA, Vienna. 1998.
5. Strasser A. World experience in the operation of fuel elements of light-water reactors. *Yadernye Tekhnologii za Rubezhom*. 1986, no. 9, p. 28 (in Russian).
6. Chatelain A. et al. Enhanced Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Proximity to Other Metals: The «Shadow Effect». *Proc. of the 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*. West Palm Beach, USA. 1994, pp. 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 Palm Beach, Florida. 1994, pp. 580-586.
9. Mahmood S.T., Cantonwine P.E., Lin Y.P., Crawford D.C. Shadow Corrosion-Induced Bow Of Zircaloy-2 Channels. *Proc. of the XVI-th Intern. Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. Chengdu, China. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1520/STP152920120038>.
10. Lysell, G., Nystrand, A. and Ullberg, M. Shadow Corrosion Mechanism of Zircaloy. *Journal of ASTM International*. 2005, v. 2, no. 6, pp. 1-17. DOI: <https://doi.org/10.1520/JAI12374>.
11. Barberis P., Skocic M., Kaczorowski D., Perche D., Wouters Y., Nowotka K. Shadow corrosion: Experiments and modeling. *Journal of Nuclear Materials*. 2019, v. 523, pp. 310-319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.001>.
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, pp. 236-257. DOI: <https://doi.org/10.1520/STP35574S>.
13. Adamson R., Cox B., Rudling P., Strasser A., Wikmark G. The Annual Review of Zirconium Alloy Technology for 2000. *ZIRAT5 Annual Report*. Molnlycke. 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, v. 420, pp. 591-596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.002>.

15. Greek A. The first hydrofoil ships in the XXI-st century are being built in Russia. *Popular Mechanics*. 2017, March, pp. 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, Molnlycke, Sweden, 2007/2008.
17. Allen T.R., Konings R.J.M., Motta A.T. Corrosion of Zirconium Alloys. *Comprehensive Nuclear Materials*. 2012, v. 5, pp. 49-68. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X>.
18. Hudson Daniel, Ni Na, Lozano-Perez Sergio, Saxey David, English Colin, Smith George D.W., Sykes John, Grovenor Chris. The Atomic Scale Structure and Chemistry of the Zircaloy-4 Metal-Oxide Interface. *Proc. of the XIV-th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Virginia Beach, VA, August 23-27, 2009, p. 1407.
19. Ni N., Hudson D., Wei J., Wang P., Lozano-Perez S., Smith G.D.W., Sykes J.M., Yardley S.S., Moore K.L., Lyon S., Cottis R., Preuss M., Grovenor C.R.M. How the Crystallography and Nanoscale Chemistry of the Metal/Oxide Interface Develops during the Aqueous Oxidation of Zirconium Cladding Alloys. *Acta Materialia*. 2012, v. 60, pp. 7132-7149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.021>.
20. Hillner E., Franklin D.G., Smee J.D. Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation. *Journal of Nuclear Materials*. 2000, v. 278, pp. 334-345. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00230-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00230-5).
21. Kass S. Aqueous corrosion of the zircaloys at low temperatures. *Journal of Nuclear Materials*. 1969, v. 29, iss. 3, pp. 315-321. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90208-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90208-6).
22. Krasnoyarsky V.V., Frenkel G.Ya., Nosov R.P. *Corrosion and metal protection*. Moscow. Metallurgy Publ., 1969. 299 p. (in Russian)
23. Korolev S.A., Mikheev V.P. *Sensors and detectors of physical and energy facility*. Tutorial. Moscow. NRNU MEPhI Publ., 2011 (in Russian).

Authors

Melehovec Alexander Yurievich, PhD student,
E-mail: melehovetsay@gmail.com

Pyshin Ilya Valentinovich, Lead Researcher,
E-mail: pyshin_iv@nrcki.ru