

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В СМЕСИ ГАЗОВ АЗОТА, КИСЛОРОДА И ПАРА

А.П. Долгодворов

ИБРАЭ РАН

115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52



Представлена корреляционная модель высокотемпературного окисления циркониевых сплавов смесью газов – пара, азота и кислорода – для расчета привеса окисляемого образца. Сущность модели состоит в применении линейной интерполяции между константами скорости реакции для окисления в чистых газах в описании кинетики окисления в смесях. Подход позволяет описывать привес кислорода при различном содержании газов в смесях пара, азота и кислорода. Выполнена валидация модели на экспериментальных данных по окислению в смеси пара и воздуха в соотношении 50% – 50% по объему. Для температур 1200 и 1400°C до момента времени 625 с отличие экспериментальных значений от расчетных данных составляет не более 18%, для температуры 800°C вплоть до момента времени 14 ч отличие экспериментальных значений от расчетных составляет не более 40%. Приведены результаты расчетов привеса в рамках предложенной модели (помимо смеси пара и воздуха) при окислении в смеси кислорода и азота, а также пара и кислорода при температурах 800 и 1400°C.

Ключевые слова: окисление циркониевых сплавов, смеси газов, корреляционная модель.

Долгодворов А.П. Моделирование высокотемпературного окисления циркониевых сплавов в смеси газов азота, кислорода и пара. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2023. – № 1. – С. 144-152. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2023.1.12> .

ВВЕДЕНИЕ

В условиях проектных и запроектных аварий в водо-водяных реакторах и в пристанционных бассейнах выдержки, а также на реакторах РБМК остро стоит проблема высокотемпературного окисления циркониевых сплавов, приводящего к генерации большого количества тепла и водорода. Окисление циркониевых сплавов в паровой среде экспериментально достаточно подробно исследовалось как в России, так и за рубежом. В экспериментах используется, как правило, смесь химически активного газа с инертным газом, что является частью методики проведения эксперимента. Однако инертный газ не вносит существенных изменений в кинетику окисления, поэтому здесь и далее данная смесь будет рассматриваться как чистый

© *А.П. Долгодворов, 2023*

газ. Для чистых газов разработаны корреляционные модели окисления в паре, в воздухе и в кислороде. При этом значительно меньше работ направлено на исследование окисления в смесях химически активных газов. В открытой литературе не встречаются корреляции, в которых учитываются доли химических активных газов в окисляющей смеси. В данной работе предлагается подход для моделирования окисления в смеси пара, кислорода и азота, основанный на комбинировании корреляций для окисления в чистых газах.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Процесс окисления поверхности образца из циркониевого сплава под воздействием окружающей атмосферы, состоящей из химически активных газов, таких как пар и воздух, или под воздействием водной среды приводит к формированию внутри образца многофазной структуры. Границы фаз представляют собой сложную форму, однако в среднем их расположение параллельно плоскости поверхности образца, подвергающегося окислению. С наружной части формируется оксид циркония ZrO_2 , под ним α -фаза, стабилизированная кислородом α - $Zr(O)$, и далее β -фаза циркония с различным содержанием кислорода в зависимости от глубины. В некоторых исследованиях выделяют фазу ZrO [1] между ZrO_2 и α - $Zr(O)$. Тем не менее, явных экспериментальных сведений о ее присутствии нет. Однако резкий скачок концентрации на границе между фазами ZrO_2 и α - $Zr(O)$ связывают именно с наличием тонкого слоя ZrO , обладающего высокой диффузионной сопротивляемостью.

При высоких температурах до момента потери целостности фазовой структуры кинетика окисления, как правило, подчиняется параболическому закону. Под целостностью фазовой структуры понимается отсутствие трещин и отслоений в окисленном слое, которые могут ускорять процесс окисления поверхности. Иными словами, параболический закон наблюдается до момента перелома кинетики (эффекта breakaway). Параболический закон для изотермического окисления записывается следующим образом:

$$\frac{dm_0^2}{dt} = k, \quad (1)$$

где m_0 – удельная масса кислорода в образце, или по-другому привес, $кг/м^2$; k – константа скорости реакции, $кг^2/(м^4 \cdot с)$. Экспериментально показано, что для константы скорости реакции с хорошей точностью может быть применен закон Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{B}{T}}, \quad (2)$$

где предэкспоненциальный коэффициент A [$кг^2/(м^4 \cdot с)$] и энергия активации B [К] определяются экспериментально.

Для описания кинетики окисления в смеси кислорода и азота предлагается использовать линейную интерполяцию константы скорости реакции смеси $k_{O_2-N_2}$ по объемной доле азота (н.у.) между константой скорости реакции окисления в кислороде k_{O_2} и константой скорости реакции окисления в воздухе k_{air} :

$$k_{O_2-N_2} = k_{O_2} + \frac{x(k_{air} - k_{O_2})}{x_{N_2}}, \quad (3)$$

где x – объемная доля азота в смеси кислорода и азота; $x_{N_2} = 0,78$ – объемная доля азота в воздухе. При использовании приближения идеального газа объемная доля при нормальных условиях равна мольной доле, а значит, и отношению парциального давления азота к суммарному давлению кислорода и азота в заданных условиях. Таким

образом, предлагаемый метод позволяет учитывать более агрессивное воздействие среды с точки зрения коррозии при росте концентрации азота, так как с ростом концентрации азота константа скорости реакции $k_{O_2-N_2}$ увеличивается. Как было отмечено в статье [2], азот в некоторой степени является катализатором процесса окисления, поэтому важно, чтобы модели учитывали данный эффект, привносимый азотом.

При превышении объемной доли азота $x > x_{N_2}$ в смеси азота и кислорода использование экстраполяции может не отражать действительность, поскольку при высоких концентрациях азота его приращение существенно не меняет кинетику окисления. Вследствие этого при $x > x_{N_2}$ для константы скорости реакции можно принять величину $k_{O_2-N_2}(x_{N_2}) = k_{air}$.

Для расчета константы k_{air} скорости реакции окисления в смеси кислорода, азота и пара учитываются доля пара α_{steam} и доля смеси кислорода и азота $\alpha_{O_2-N_2}$ в смеси пара, азота и кислорода:

$$k_{mix} = \alpha_{steam} k_{steam} + \alpha_{O_2-N_2} k_{O_2-N_2}, \quad (4)$$

где k_{steam} – константа скорости реакции окисления в чистом паре.

Стоит отметить, что при наличии инертных газов в окисляющей атмосфере их доля в расчете константы скорости реакции не учитывается. Об этом свидетельствуют экспериментальные работы, например [3], в которых показано, что наличие инертных газов в допустимых пределах не вносит существенного влияния в процесс окисления. Поэтому под фразой окисление, например, в чистом воздухе, в экспериментальной работе понимается окисление в смеси воздуха и инертного газа. Разумеется, при очень малых концентрациях химически активных газов в инертном газе процесс окисления будет замедляться. В этом случае необходимо вводить поправки, учитывающие долю инертных газов, однако эти эффекты лежат за пределами исследований данной работы.

Недостатком рассмотренного подхода к описанию константы скорости реакции окисления в смеси газов является то, что этот подход не дает возможность учитывать ускорение кинетики окисления с ростом доли азота в смеси пара и азота, т.е. когда компонент кислорода отсутствует полностью. Тем не менее, экспериментально показано, что наличие азота в паре приводит к ускорению кинетики [4]. Причем влияние существенно нелинейно, так как при больших концентрациях азота прирост азота приводит к падению скорости окисления, тогда как при малых концентрациях азота прирост содержания азота приводит к росту кинетики окисления.

Рассмотренный подход применим и для расчета константы скорости реакции в случае линейной кинетики окисления

$$\frac{dm_0}{dt} = k. \quad (5)$$

При этом рассматриваемое построение константы скорости реакции возможно для кинетики окисления одного порядка. Так, например, при низких температурах окисление паром может носить и кубический характер окисления, тогда как окисление воздухом – параболический характер при той же температуре. Описание окисления такого характера требует построения более сложных моделей. При наступлении эффекта «breakaway», т.е. когда слой теряет целостность, ускорение окисления происходит для всех компонент. В этом случае окисление по линейной кинетике для одной компоненты и окисление по параболической кинетике для другой невозможно.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ В СМЕСИ ГАЗОВ

Для моделирования процесса окисления с применением рассматриваемого метода были выбраны корреляции [5] – для высокотемпературного окисления в паре, [6]

– для окисления в кислороде и [7] – для окисления в воздухе. Для окисления в паре существует множество корреляций, однако проведенные вычисления показывают наибольшую степень проработки именно рассматриваемой корреляции, которая достаточно хорошо проявляет себя в широком диапазоне температур для различных сплавов.

На рисунке 1 представлен результат моделирования эксперимента по окислению сплава Zircaloy-4 в смеси пара и воздуха в соотношении 50% – 50% по объему при различных температурах.

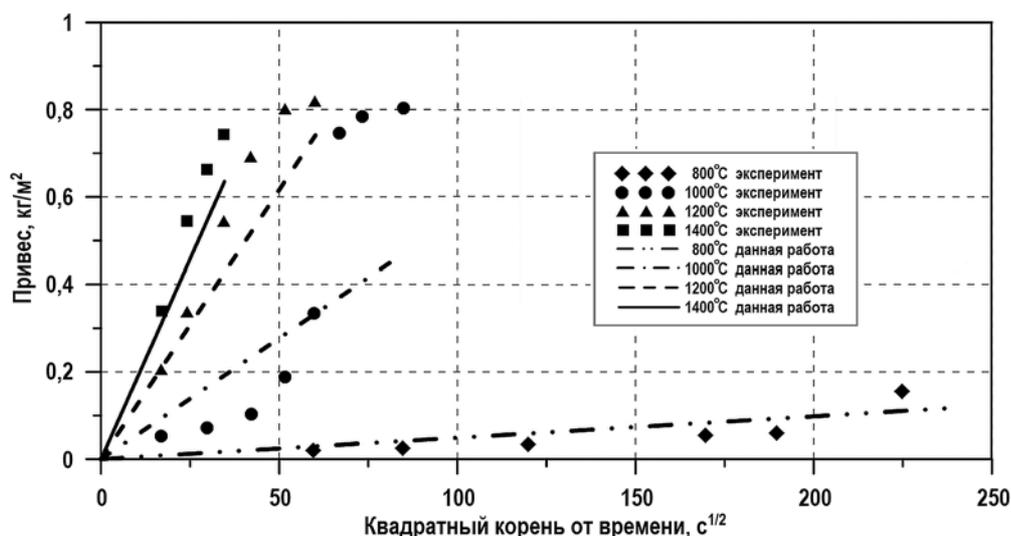


Рис. 1. Сравнение результата моделирования с экспериментальными данными [8] по окислению в смеси пара и воздуха в соотношении 50% – 50% по объему

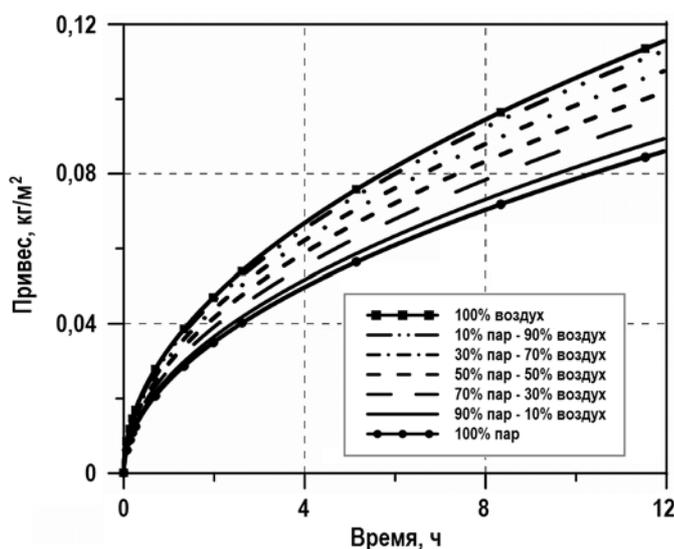


Рис. 2. Поведение привеса при окислении в смесях с различным соотношением пара и воздуха при температуре 800 °C

Моделирование дает хорошее соответствие результатов расчетов с экспериментальными данными на начальных этапах окисления в смеси пара и воздуха: для температур 1200 и 1400 °C до момента времени 625 с отличие экспериментальных значений от расчетных составляет не более 18%, для температуры 800 °C вплоть до

момента времени 14 ч отличие экспериментальных значений от расчетных составляет не более 40%. Достаточно большой процент отклонения для температуры 800°C связан с малыми значениями привеса по абсолютной величине. Для температуры 800°C после момента времени 14 ч кинетика окисления ускоряется, что говорит о ее переломе (эффект breakaway). Для высоких температур 1200 и 1400°C после момента времени 625 с характерно некоторое занижение расчетных результатов от экспериментальных данных, при этом из характера кривой видно, что экспериментальные точки не соответствуют строго параболической кинетике.

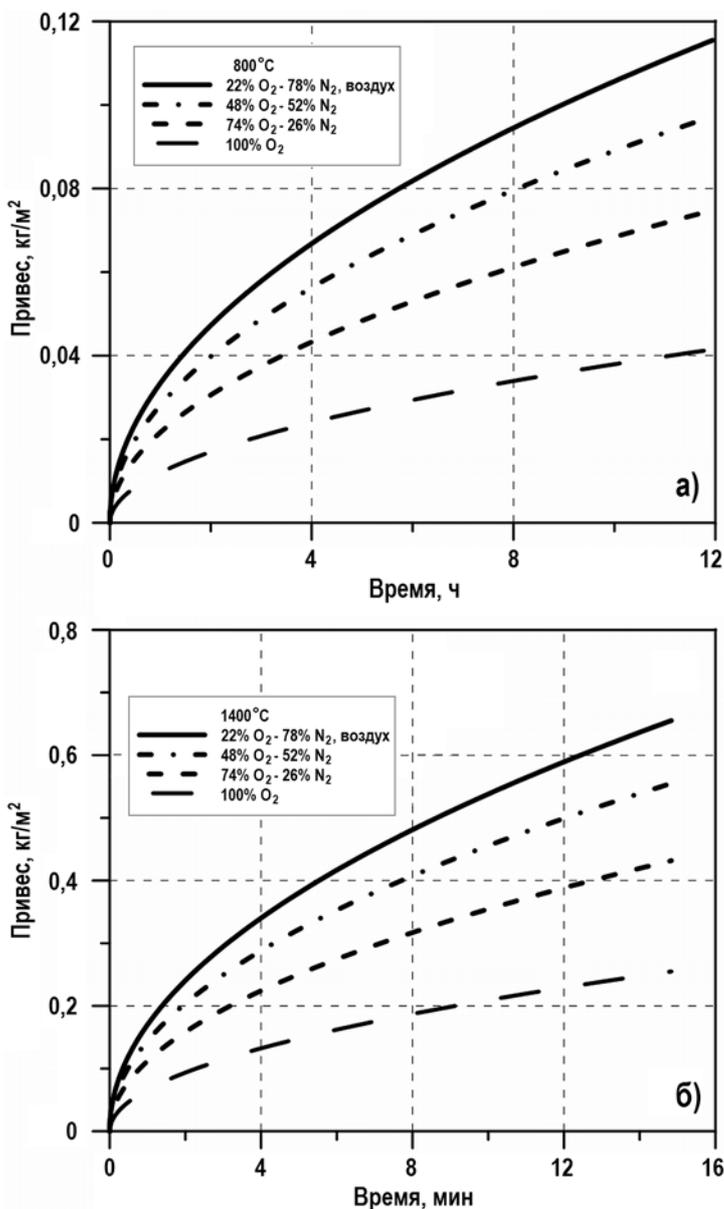


Рис. 3. Поведение привеса при окислении в смесях с различным соотношением кислорода и азота при температурах а) 800°C и б) 1400°C

Стоит отметить, что предлагаемый подход дает достаточно точное описание экспериментальных данных на малых временах: при температуре выше 1200°C до мо-

мента времени ≈ 290 с и при температуре 800°C до момента времени ≈ 3600 с экспериментальные точки лежат практически на теоретической кривой.

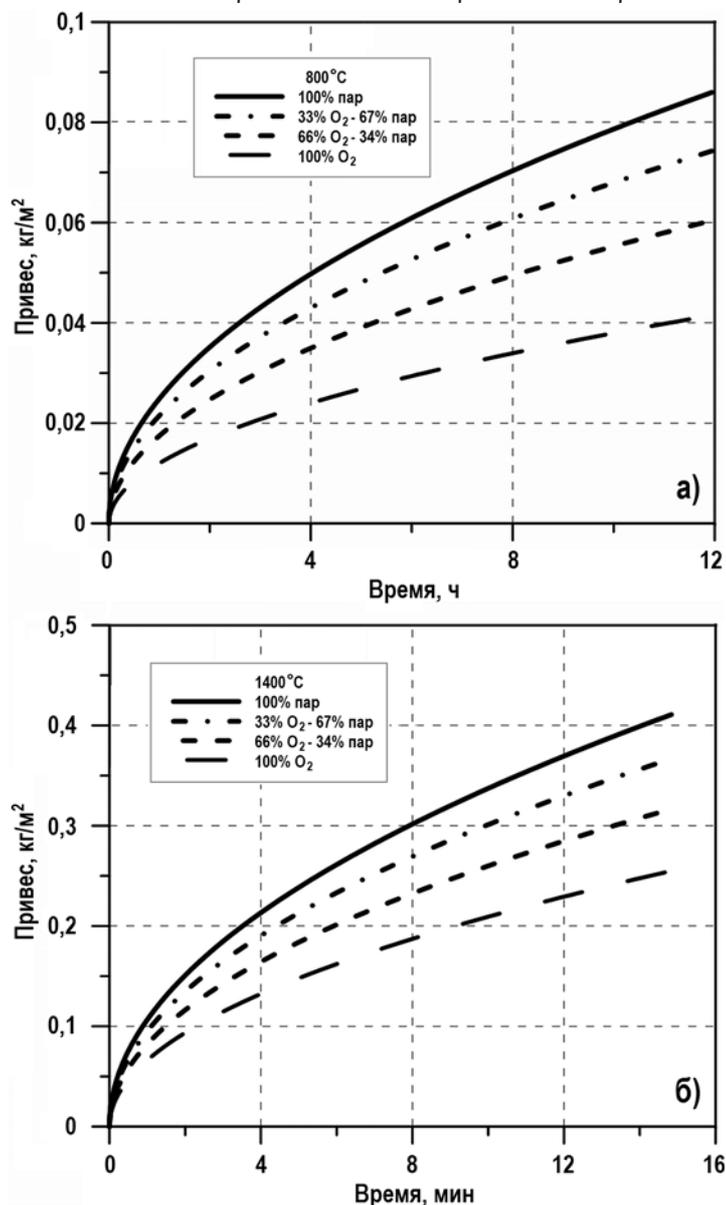


Рис. 4. Поведение привеса при окислении в смесях с различным соотношением пара и кислорода при температурах а) 800°C и б) 1400°C

Описание окисления циркониевых сплавов при температуре 1000°C представляет собой наиболее трудную задачу для моделирования, так как поведение кинетики при этой температуре носит сложный характер. Это может быть связано с наличием переходной зоны на фазовой диаграмме циркониевых сплавов, включающей в себя как α -, так и β -фазы. Нехарактерное поведение кинетики окисления циркониевого сплава Zircaloy-4 в паре при температуре 1000°C было отмечено в экспериментальной работе [5], где после определенного момента времени происходило заметное отклонение от параболической кинетики, что потребовало дополнительных исследований в работе. Температура 1000°C стоит особняком и в кинетике окисления

сплавов Э110 и Э125. В экспериментальной работе [9] отмечается, что именно при температурах 900 – 1000°C кинетика окисления сплавов Э110 и Э125 в паре существенно отличается.

Для иллюстрации роста кинетики окисления с изменением соотношения компонентов пара и воздуха в смеси на рис. 2 приведены зависимости привеса для температуры 800°C, накопленного за 12 часов окисления в предположении об отсутствии эффекта breakaway в течение заданного временного интервала.

Из рисунка 2 видно, что с ростом содержания воздуха происходит ускорение кинетики. На момент времени 12 ч относительная разница между соседними кривыми привеса в случае смесей составляет от 5 до 7% с большей разницей при меньших содержаниях воздуха с увеличением содержания пара на 20%.

На рисунке 3 представлена зависимость привеса от времени окисления для смеси кислорода и азота при различных температурах. В открытой литературе нет данных по измерениям привеса для таких условий. Расчетные результаты по предлагаемой модели могут служить некоторым ориентиром в кинетике окисления в этой смеси при различном содержании компонентов.

Обращает на себя внимание, насколько существенно меняется скорость окисления с ростом содержания азота в смеси. Причем с ростом содержания кислорода приращение доли кислорода в смеси приводит к меньшему увеличению скорости окисления. К моменту времени 12 ч при 800°C, как и к моменту времени 15 мин при 1400°C, привес при окислении в воздухе примерно в три раза превышает привес при окислении в кислороде.

Модель позволяет также описывать кинетику окисления в смеси пара и кислорода при отсутствии азота. На рисунке 4 представлены расчетные результаты для такой смеси при различном содержании компонентов для различных температур без сравнения с экспериментальными данными, поскольку такие данные в открытой литературе отсутствуют.

Наиболее слабая кинетика окисления из рассмотренных газов наблюдается у чистого кислорода. С ростом содержания пара в смеси пара и кислорода окисление происходит быстрее. К моменту времени 12 ч при 800°C и к моменту времени 15 мин при 1400°C привес при окислении в паре в кислороде отличается примерно в два раза.

ВЫВОДЫ

Предложена корреляционная модель кинетики окисления в смесях химически активных газов, таких как пар, кислород и азот. Сравнение расчетных данных привеса по представленной модели с экспериментальными данными по окислению в смеси воздуха и пара позволяет сделать вывод, что на малых временах предлагаемый подход дает точное описание кинетики окисления в указанной смеси. При пониженных температурах (800°C) на более длительных временах модель дает несколько завышенный результат по сравнению с экспериментальными значениями, при повышенных температурах (> 1200°C) наблюдается занижение расчетной кривой. Наиболее сложное описание кинетики окисления при температуре 1000°C, что может быть связано с попаданием в переходную зону на фазовой диаграмме циркониевых сплавов. Приведены расчеты для смесей азота и кислорода, а также для пара и кислорода без сравнения с экспериментальными данными, поскольку такие данные в открытой литературе не представлены. Однако модель может служить некоторым ориентиром в оценке поведения окисления для этих смесей.

Литература

1. Kim D., Yook H., Keum K., Lee Y. TRANOX: Model for Non-Isothermal Steam Oxidation of Zircaloy Cladding. // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 556. – 12 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153153>.
2. Gestin M., Mermoux M., Coindreau O., Duriez C., Pijolat M., Peres V., Favergeon L. Experimental Study of Oxidation in Oxygen, Nitrogen and Steam Mixtures at 850°C of Pre-Oxidized Zircaloy-4. // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 519. – PP. 302-314. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.020>.
3. Steinbruck M., Bottcher M. Air Oxidation of Zircaloy-4, M5 and ZIRLO Cladding Alloys at High Temperatures. // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 414. – PP. 276-285. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.012>.
4. Steinbruck M., da Silva F.O., Grosse M. Oxidation of Zircaloy-4 in Steam-Nitrogen Mixtures at 600 – 1200°C. // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 490. – PP. 226-237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.034>.
5. Leistikow S., Schanz G. The Oxidation Behavior of Zircaloy-4 in Steam Between 600 and 1600°C. // Materials and Corrosion. – 1985. – Vol. 36. – Iss. 3. – PP. 105-116. DOI: <https://doi.org/10.1002/maco.19850360302>.
6. Uetsuka H., Hofmann P. Reaction Kinetics of Zircaloy-4 in a 25% O₂/75% Ar Gas Mixture Under Isothermal Conditions. // Forschungszentrum Karlsruhe Report KfK 3917, May 1985. – 45 p. Электронный ресурс: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270021279> (дата доступа 23.10.2022).
7. Stempniewicz M.M. Air Oxidation of Zircaloy, Part 2: New Model for Zry-4 Oxidation. // Nuclear Engineering and Design. – 2016. – Vol. 301. – PP. 412-422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.02.041>.
8. Steinbruck M. Prototypical Experiments Relating to Air Oxidation of Zircaloy-4 at High Temperatures. // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 392. – PP. 531-544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.04.018>.
9. Асмолов В.Г., Смирнов В.П., Лещенко А.Ю., Кузьмин И.В., Покровский А.С., Кобылянский Г.П., Харьков Д.В. Поведение сплава Э125 при высокотемпературном окислении. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2013. – №3. – С. 52-61. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2013.3.07>.

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

Автор

Долгодворов Алексей Павлович, младший научный сотрудник, канд. техн. наук
E-mail: alexey.dolgodvorov@ibrae.ac.ru

UDC 621.039.546

SIMULATION OF HIGH-TEMPERATURE ZIRCONIUM ALLOY OXIDATION IN A NITROGEN, OXYGEN AND STEAM MIXTURE

Dolgodvorov A.P.

Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences
52 Bolshaya Tulkaya Str., 115191 Moscow, Russia

ABSTRACT

The paper presents a correlation model of high-temperature zirconium alloy oxidation in a mixture of gases (steam, nitrogen and oxygen) for the weight gain calculation of the oxidized sample. The essence of the model consists in using the linear interpolation between the kinetic constants of oxidation in pure gases to describe the oxidation kinetics in gas mixtures. The approach allows one to describe the oxygen weight gain

with different contents of gases in steam, nitrogen and oxygen mixtures. The model was validated against experimental data on oxidation in an air-steam mixture in a proportion of 50% to 50% of the volume. For temperatures of 1200°C and 1400°C, prior to the 625th second, the deviation between the experimental data and the simulation results is not more than 18%; for 800°C, prior to the 14th hour, the deviation between the experimental data and the simulation results is not more than 40%. Besides the air-steam mixture, the paper presents the results of the weight gain calculation using the proposed model for oxidation in an oxygen-nitrogen mixture and in a steam-oxygen mixture at 800°C and 1400°C.

Key words: zirconium alloy oxidation, gas mixtures, correlation model.

Dolgodvorov A.P. Simulation of High-Temperature Zirconium Alloy Oxidation in a Nitrogen, Oxygen and Steam Mixture. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2023, no. 1, pp. 144-152; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2023.1.12> (in Russian).

REFERENCES

1. Kim D., Yook H., Keum K., Lee Y. TRANOX: Model for Non-isothermal Steam Oxidation of Zircaloy Cladding. *Journal of Nuclear Materials*. 2021, v. 556, 12 p.; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153153>.
2. Gestin M., Mermoux M., Coindreau O., Duriez C., Pijolat M., Peres V., Favergeon L. Experimental Study of Oxidation in Oxygen, Nitrogen and Steam Mixtures at 850°C of Pre-oxidized Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*. 2019, v. 519, pp. 302-314; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.020>.
3. Steinbruck M., Bottcher M. Air Oxidation of Zircaloy-4, M5 and ZIRLO Cladding Alloys at High Temperatures. *Journal of Nuclear Materials*. 2011, v. 414, pp. 276-285; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.012>.
4. Steinbruck M., da Silva F.O., Grosse M. Oxidation of Zircaloy-4 in Steam-nitrogen Mixtures at 600–1200°C. *Journal of Nuclear Materials*. 2017, v. 490, pp. 226-237; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.034>.
5. Leistikow S., Schanz G. The Oxidation Behavior of Zircaloy-4 in Steam Between 600 and 1600°C. *Materials and Corrosion*. 1985, v. 36, iss. 3, pp. 105-116; DOI: <https://doi.org/10.1002/maco.19850360302>.
6. Uetsuka H., Hofmann P. Reaction Kinetics of Zircaloy-4 in a 25% O₂/75% Ar Gas Mixture Under Isothermal Conditions. Forschungszentrum Karlsruhe Report KfK 3917, May 1985, 45 p. Available at: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270021279> (accessed Oct. 23, 2022).
7. Stempniewicz M.M. Air Oxidation of Zircaloy, Part 2: New Model for Zry-4 Oxidation. *Nuclear Engineering and Design*. 2016, v. 301, pp. 412-422; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.02.041>.
8. Steinbruck M. Prototypical Experiments Relating to Air Oxidation of Zircaloy-4 at High Temperatures. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, v. 392, pp. 531-544; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.04.018>.
9. Asmolov V.G., Smirnov V.P., Leshchenko A.Yu., Kuz'min I.V., Pokrovskij A.S., Kobyljanskij G.P., Har'kov D.V. Behavior of E125 Alloy Under Hightemperature Oxidation. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2013, no. 3, pp. 52-61; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2013.3.07> (in Russian).

Author

Dolgodvorov Aleksey Pavlovich, Junior Researcher, Cand. Sci. (Engineering)
aleksey.dolgodvorov@ibrae.ac.ru