

Г. І. Шараєвський*Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Лисогірська, 12, Київ, 03028, Україна*

Проблеми оперативної діагностики корозійних пошкоджень оболонок твелів у реакторах типу ВВЕР

Ключові слова:

енергетичні ядерні реактори
некиплячого типу,
аномальний теплогідравлічний
режим,
початок кипіння теплоносія,
активна зона,
корозійні пошкодження
цирконієвих сплавів,
оперативна діагностика
корозійних пошкоджень

Розглянуто характер та структуру взаємопов'язаних теплофізичних, фізико-хімічних та матеріалознавчих процесів, що безпосередньо впливають на параметри експлуатаційної надійності оболонок твелів у некиплячих реакторах типу ВВЕР. Проаналізовано можливі причини експлуатаційної пошкоджуваності оболонок твелів цих реакторів, включаючи їхні сучасні модифікації зі сплаву циркалой-4 виробництва американської корпорації Westinghouse El. Corp., які почали використовуватись на АЕС України. Систематизовано комплекс проблемних питань із забезпечення ядерної безпеки реакторів типу ВВЕР, що безпосередньо пов'язані із зареєстрованими на низці діючих АЕС випадками прихованої пошкоджуваності оболонок твелів. Як характерний прояв цих пошкоджень розглядається ефект непередбачуваної та неконтрольованої втрати герметичності оболонок твелів у процесі експлуатації тепловидільних збірок в активних зонах реакторних установок типу ВВЕР та PWR. У роботі фізично обґрунтовано, що активація корозійних процесів в оболонках твелів тісно пов'язана з процесами дифузійного проникнення продуктів радіолізу теплоносія крізь мікропори захисного бар'єрного шару окису цирконію на поверхні оболонок твелів. Показано, що фаза активної руйнації основного металу оболонки твела відповідає стану початку утворення діоксиду цирконію під пасивувальною захисною окисною плівкою. Розглянуто процес відшарування захисного бар'єрного шару окису цирконію з поверхні оболонки твела внаслідок накопичення під нею діоксиду цирконію. Розглянуто фізико-хімічні механізми розвитку в трубчастих цирконієвих оболонках твелів небезпечних корозійних процесів, що призводять до втрати їхньої герметичності. Показано, що скорочення експлуатаційного ресурсу оболонок твелів у реакторах некиплячого типу зумовлено руйнацією та відшаруванням на їхніх поверхнях захисних пасивувальних окисних плівок цирконієвого сплаву. Обґрунтовано головні завдання розробки перспективних програмно-технічних комплексів для реалізації оперативної автоматичної діагностики корозійних пошкоджень у цирконієвих сплавах в активних зонах енергетичних ядерних реакторів некиплячого типу за спектральними параметрами нейтронного шуму.

Вступ

У наукових програмах, що реалізуються в ядерних дослідницьких центрах провідних країн світу,

значна увага традиційно приділяється підвищенню експлуатаційної надійності твелів. З цією пріоритетною проблематикою також тісно пов'язані актуальні питання збільшення експлуатаційного ресурсу

© Г.І. Шараєвський, 2025. Ліцензія CC BY 4.0

цирконієвих оболонок твелів для діючих та перспективних типів ядерних реакторів (ЯР) на теплових нейтронах. Слід відзначити, що в проблематиці цих матеріалознавчих розробок, що тривають уже багато років, важливе місце посідає науковий пошук таких конструкційних матеріалів для активних зон (АкЗ) ЯР, які мають бути здатними ефективно протистояти руйнівній дії основних видів корозії [1]. Чільне місце в цих дослідженнях займають питання розробки якісно нових цирконієвих сплавів, що мають використовуватись для виробництва трубчастих оболонок твелів нового покоління. Не менш важливим пріоритетом у цих наукових пошуках є створення технологій ефективного захисту цирконієвих сплавів від основних видів корозійних пошкоджень, а також розробка методів оперативної діагностики зон корозійного ураження оболонок твелів у процесі експлуатації тепловидільних збірок (ТВЗ).

Серед широкої номенклатури розробок цирконієвих сплавів, що були створені протягом тривалого часу для потреб ядерної енергетики [2], особливе місце посідають два основні типи цирконієвих конструкційних матеріалів, що пройшли тривалу експлуатаційну перевірку на корозійну стійкість. Згідно з даними [1, 2], до них слід насамперед включити такі сплави цирконію: а) російські (E110, E635 для ЯР типу ВВЕР та РБМК); б) американські (Zry-2 для ЯР типу BWR, Zry-4 для ЯР типу PWR). У цьому контексті та з точки зору оцінки експлуатаційної надійності твела в роботах [1, 3] підкреслюється, що саме довгостроковий опір корозії цирконієвих сплавів, з яких виготовлено оболонки цих критично важливих для безпеки ЯР структурних елементів АкЗ, має розглядатися як основа надійності та безпеки експлуатації не тільки реакторної установки (РУ), але також усього ядерного енергоблоку. З цих позицій проблема корозійної стійкості оболонок твелів на теперішній час суттєво актуалізувалася, оскільки створення нового покоління близьких за своїм функціоналом реакторів типу ВВЕР та PWR вимагає забезпечувати вигорання ядерного палива до рівня 70-75 МВт · добу/кг U в умовах суттєвого (до 6-7 років) збільшення тривалості паливної кампанії.

Як підкреслюється в ряді досліджень, зокрема в [4], у таких складних експлуатаційних умовах об'єктивно зумовленою є суттєва активізація розвитку корозійних пошкоджень в оболонках твелів. Очевидним наслідком цього руйнівного процесу може стати суттєве зниження рівня радіаційної безпеки РУ і всього обладнання ядерного енергоблоку. Відповід-

но до аналітичних оцінок та перспективних планів, які сформульовано в роботах [1–4], актуальними завданнями, що стоять на порядку денному в провідних ядерних матеріалознавчих центрах світу, на сьогодні є:

1) дослідження фізико-хімічних чинників розвитку корозійних процесів на поверхні оболонок твелів з урахуванням особливостей водо-хімічного режиму (ВХР) АЕС із реакторами ВВЕР-1000 та AP1000;

2) отримання нової інформації щодо структурної морфології корозійних утворень на поверхні оболонок твелів, виготовлених зі сплавів E110, E635, а також Zry-4 та Zirlo;

3) оцінка експлуатаційної надійності оболонок твелів з урахуванням їхньої схильності до розвитку проникаючих корозійних пошкоджень на зовнішній та внутрішній поверхнях цих оболонок;

4) розробка методів оперативної діагностики факту виникнення корозійних пошкоджень на поверхні твела в ТВЗ реакторів типу ВВЕР, зокрема, із використанням штатної системи діагностичних сенсорів АкЗ зазначених ЯР.

Реалізація вищеперелічених завдань обумовила необхідність попереднього розгляду в цій роботі наступного комплексу проблемних питань, що стосуються засадничих аспектів цієї комплексної наукової програми. При цьому мова йде про аналіз особливостей фізико-хімічних процесів, що ініціюють основні типи корозійних пошкоджень, які здатні виникати на зовнішній та внутрішній поверхнях оболонок твелів.

У зазначеному контексті та з огляду на підвищення рівня сучасних вимог щодо забезпечення корозійної стійкості оболонок твелів у наведеній публікації висвітлюються такі актуальні питання ядерної матеріалознавчої проблематики:

комплексний аналіз фізико-хімічних та теплових ефектів, що ініціюють виникнення та розвиток корозійних процесів у трубчастих оболонках твелів, виготовлених з основних типів цирконієвих сплавів;

систематизацію фізико-хімічної морфології корозійних зародків та характеру подальшого розвитку процесів корозії в основних типах цирконієвих сплавів.

Фізико-хімічні чинники розвитку корозії на поверхні цирконієвих оболонок твелів

Як відомо [3], зовнішня поверхня цирконієвої оболонки твела в штатних умовах експлуатації вкрито пасивувальною оксидною плівкою ZrO₂, товщина якої зазвичай не перевищує 10 мкм. Проте ця тов-

щина загалом є достатньою для доволі ефективного захисту основного металу трубчастої оболонки від розвитку корозії, принаймні на початковому етапі експлуатації твела. Разом з тим у зазначеному пасивувальному оксидному шарі ZrO зазвичай присутня деяка кількість мікроскопічних пор, через які реалізується дифузія певного об'єму атомарного кисню, що утворюється в результаті радіолізу водного теплоносія в АкЗ ЯР. У результаті цього дифузійного процесу деяка кількість атомарного кисню через мікропори в пасивувальній захисній плівці досягає основного металу цирконієвої оболонки твела та з плином часу розчиняється в ньому. Результатом такого проникнення є викривлення кристалічної ґратки цирконію, що в кінцевому результаті ініціює розвиток корозійного процесу, кінцевим результатом якого є утворення діоксиду цирконію ZrO_2 . Останній, на відміну від ZrO , не має захисних властивостей і здатний накопичуватись під пасивувальним оксидним шаром цирконієвої оболонки твела [4].

В умовах можливого забруднення теплоносія першого контуру азотом N_2 його атоми також є здатними додатково проникати через мікропори пасивувального шару ZrO до основного металу оболонки, посилюючи деформацію кристалічної ґратки цирконію та пришвидшуючи процес корозії. Таким чином, відповідно до даних [5], присутність азоту в теплоносії суттєво зменшує корозійну стійкість цирконієвих сплавів, що пов'язано з утворенням хімічної сполуки ZrN , тобто нітриду цирконію, який є нерозчинним у новоутвореному ZrO_2 . При цьому ZrN розміщується вздовж корозійних кристалів ZrO_2 , посилюючи подальшу міграцію кисню до основного металу цирконієвої оболонки твела.

Вплив водню на корозійні процеси в цирконієвій оболонці твела є дещо іншим. Цей продукт радіолізу в приповерхневій субоксидній α - Zr фазі практично не розчиняється, але утворює гідриди цирконію ZrH_2 , що ефективно руйнують захисну оксидну плівку ZrO на поверхні оболонки твела, чим суттєво пришвидшують розвиток корозійних процесів. Присутність необію Nb як легуючого елемента в структурі цирконієвого сплаву (у відомому сплаві E110 його кількість становить 1 %) підвищує характеристики міцності відповідного сплаву та стабілізує динаміку дифузійного проникнення кисню, водню та азоту через пасивувальний оксидний шар. Зазначеним механізмам розвитку корозійних процесів у цирконієвій оболонці твела можуть сприяти, як це підкреслюється в [5–7], такі техноло-

гічні особливості ВХР, наявного на українських АЕС з реакторами типу ВВЕР:

а) з метою зменшення інтенсивності процесу радіолізу теплоносія в нього зазвичай додають аміак NH_3 (на зарубіжних АЕС для цього використовують водень H_2), який під дією радіоактивного випромінювання в АкЗ утворює водень та азот;

б) додаткове проникнення водню та азоту в основний метал цирконієвої оболонки твела інтенсифікує процес корозії та сприяє підвищенню її механічної окрихчужаності;

в) наявність у теплоносії хлоридів та особливо фторидів із концентрацією більше, ніж 0,05 мг/кг, додатково знижує корозійну стійкість цирконієвих оболонок твелів.

Таким чином, підсумовуючи стислий розгляд фізико-хімічних чинників корозійних пошкоджень цирконієвих сплавів, слід відзначити:

1. Активізація корозійних процесів в оболонці твела тісно пов'язана з процесами дифузійного проникнення продуктів радіолізу теплоносія (насамперед кисню) крізь мікропори пасивувального шару ZrO .

2. Фаза активної руйнації основного металу оболонки твела відповідає стану початку утворення діоксиду цирконію ZrO_2 під пасивувальним бар'єрним шаром ZrO .

3. Накопичення діоксиду цирконію ZrO_2 під пасивувальним шаром ZrO призводить до суттєвого погіршення адгезійних властивостей цього бар'єрного шару, що полегшує його подальше відшарування від основного металу оболонки твела.

4. Процес відшаровування пасивувального шару ZrO внаслідок накопичення діоксиду цирконію ZrO_2 під цим зовнішнім бар'єрним шаром слід розглядати як вихідну аварійну подію для подальшої втрати герметичності твела.

5. Забруднення теплоносія першого контуру азотом, а також присутність у ньому хлоридів та фторидів (із концентрацією, що перевищує 0,05 мг/кг) суттєво знижують корозійну стійкість усіх цирконієвих сплавів.

6. Руйнація пасивувального шару оксидної плівки ZrO на поверхні трубчастої оболонки твела під впливом зовнішніх фізичних чинників, включаючи гідродинамічні та температурні ефекти процесу генерації парової фази в зоні кипіння теплоносія в ТВЗ, має розглядатися як початок процесу втрати герметичності твела.

7. ВХР українських АЕС із реакторами типу ВВЕР не повною мірою відповідають оптимальним

умовам експлуатації сплаву Zry-4 американського виробництва, який у вигляді трубчастих оболонок твелів у конструктиві вітчизняних ТВЗ вже постачається в Україну.

З урахуванням вищерозглянутих фізико-хімічних чинників виникнення корозії в оболонках твелів далі слід розглянути структурну морфологію процесів активації та розвитку корозійних пошкоджень у цирконієвих сплавах твелів.

Структурна морфологія корозійних пошкоджень оболонки твела

Відповідно до даних [5], у приповерхневій зоні трубчастої оболонки твела з цирконієвого сплаву має місце суттєво нерівномірний розподіл потенційних центрів виникнення зародків корозії. Зазначені центри розташовані не тільки безпосередньо у приповерхневому субоксидному шарі основного металу цирконієвого сплаву, але здебільшого локалізовані в його дещо заглиблений α -Zr фазі, про що можна зробити висновок з аналізу структурної морфології цієї приповерхневої зони, мікрофотографію якої наведено на рис. 1 за даними [5]. Ця зона знаходиться під безпосереднім впливом процесу дифузії атомарного кисню, водню та азоту, фізико-хімічний вплив яких на активацію корозійного процесу розглянуто в попередньому розділі. При цьому слід зазначити, що суттєво нерівномірному розподілу потенційних зародків корозії у приповерхневому шарі субоксидної зони сприяють також такі чинники:

а) випадковий характер наявних латеральних пошкоджень захисної пасивувальної оксидної плівки ZrO₂, що притаманні цій бар'єрній структурі;

б) статистичний розподіл точкових дефектів у пасивувальній структурі ZrO₂;

в) неоднорідний характер розподілу атомарного радіолізного кисню, що дифундує в основний метал цирконієвого сплаву через мікропори захисної пасивувальної плівки ZrO₂ на цій поверхні.

Як ілюстрацію структурної морфології пасивувального оксидного шару на поверхні оболонки твела зі сплаву E110 (див. рис. 1) наведено мікрофотографію субоксидної α -Zr фази, де стрілкою позначено майбутній зародок корозійного процесу, основним продуктом якого є новоутворений діоксид цирконію ZrO₂.

Слід звернути увагу на те, що вищезазначений нерівномірний розподіл потенційних центрів корозії в приповерхневому субоксидному шарі цирконієвої оболонки твела невдовзі після їхнього утворення

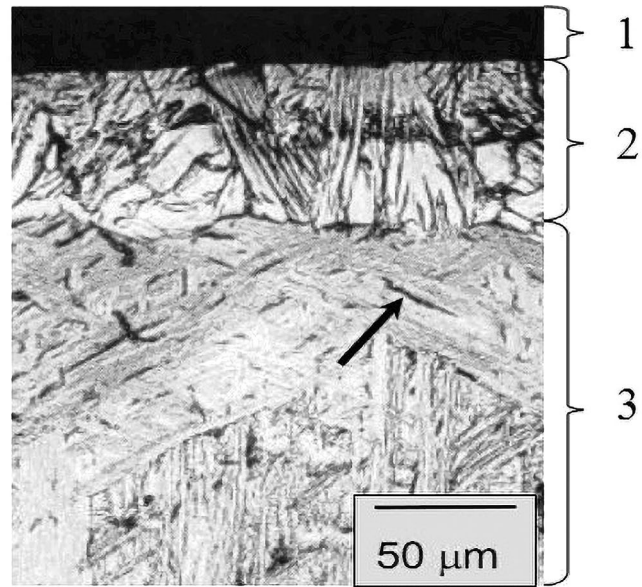


Рис. 1. Мікрофотографія структурної морфології субоксидного шару в приповерхневій зоні оболонки твела із цирконієвого сплаву E110 за даними [5]: 1 — оксидний пасивувальний шар; 2 — субоксидна α -ZrO фаза; 3 — внутрішній екс- β шар

буде спричиняти також і нерівномірне накопичення під бар'єрною пасивувальною оксидною зоною ZrO корозійного продукту — діоксиду цирконію ZrO₂. Загальна закономірність накопичення цього корозійного продукту в субоксидній зоні на початковому етапі окислення трубчастої оболонки твела добре описується параболічною емпіричною залежністю [5].

Характерним є те, що ця залежність параболічного типу добре описує приріст маси корозійного продукту ZrO₂ лише на початковому етапі корозійного процесу. У сплаві E110 він триває близько 6000 год, після чого переходить до лінійного закону, що відповідає стадії розвиненої корозії, яка супроводжується значно більш інтенсивним накопиченням ZrO₂.

При цьому в роботі [5] відзначається, що зміна закону швидкості накопичення корозійного продукту безпосередньо пов'язана з процесом деградації захисної пасивувальної плівки. Ця плівка має чорний колір і достатньо щільно прилягає до основного металу цирконієвої оболонки твела. Основний корозійний продукт ZrO₂, навпаки, виділяється своїм білим кольором із полікристалічною структурою, яка не має адгезіального зчеплення з основним металом цирконієвої оболонки. Крім того, ZrO₂ має декілька важливих властивостей, серед яких, зокрема, є такі: а) цей полікристалічний корозійний продукт відзначається низькою теплопровідністю і внаслідок цього має теплоізолюючі властивості; б) діоксид цирконію здатний нерівномірно накопи-

чуватись під захисним бар'єрним шаром ZrO ; в) після свого локального виникнення у вигляді окремого корозійного ураження під оксидним шаром оболонки твела цей корозійний продукт поступово накопичується й поширюється в азимутальному напрямку поперечного перерізу цієї оболонки.

На етапі розвиненого накопичення діоксиду цирконію ZrO_2 під плівкою пасивувального бар'єрного шару ZrO структурна морфологія приповерхневої зони цирконієвої оболонки починає змінюватись. Експериментальні дані [5] свідчать, що цей етап починається з точки перетину параболічної та лінійної залежностей, які описують приріст маси корозійного продукту на двох основних етапах його накопичення. Поперечний шліф твела з розвинутою зоною діоксиду цирконію ZrO_2 , що розташована під пасивувальною захисною плівкою ZrO (рис. 2), дає уяву про структурну морфологію фази розвиненої корозії оболонки твела зі сплаву E110 за даними роботи [5].

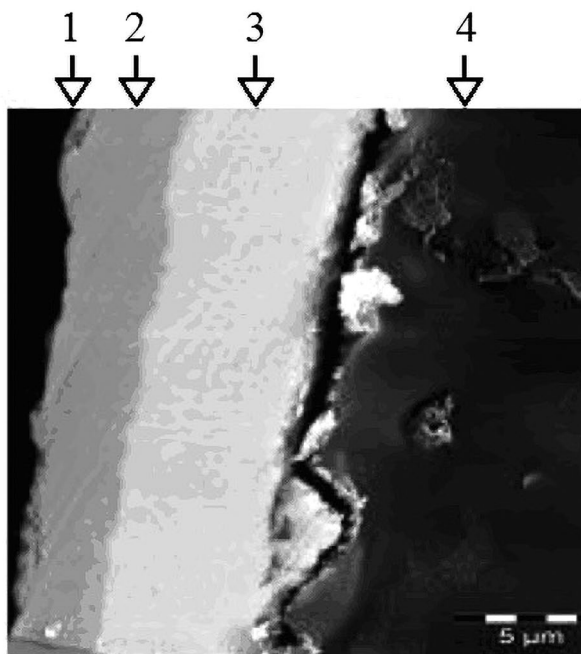


Рис. 2. Структурна морфологія розвиненої фази зовнішньої корозії оболонки твела за даними роботи [5]:
1 — пасивувальний шар ZrO ; 2 — корозійний продукт ZrO_2 ; 3 — цирконієва оболонка твела зі сплаву E110;
4 — паливна композиція

Розглядаючи в цьому контексті розвиток корозійного процесу вже на внутрішній поверхні оболонок твелів, слід відзначити: по-перше, внутрішня поверхня оболонок твелів експлуатується в екстремальних фізико-хімічних умовах, оскільки знаходиться в зоні суттєво підвищених температур; по-друге, ця поверх-

ня знаходиться в хімічно-агресивному середовищі, що включає газові продукти поділу, особливо хімічно активний радіоактивний йод; по-третє, фізика руйнації внутрішньої поверхні оболонки твела розвивається за складним фізико-хімічним механізмом. Так, зокрема, відповідно до даних [6], цей механізм включає взаємодію оболонки з паливною композицією, яка під впливом експлуатаційного розтріскування здатна увійти до безпосереднього теплового контакту з оболонкою, чим спричиняє виникнення в ній значних механічних напруг та деформацій. У цьому контексті в роботі [6] повідомляється про випадки корозійного розтріскування внутрішньої поверхні оболонок твелів під впливом термомеханічних зусиль, що діють з боку паливної композиції.

Розглядаючи сучасні технології запобігання розвитку корозії на внутрішній поверхні оболонок твелів, відповідно до даних [6], слід зазначити таке. Внутрішня поверхня американських оболонок твелів зі сплаву Zry-4, на відміну від російського сплаву E110, є захищеною від розвитку корозії, зокрема за рахунок напilenня на цю поверхню захисного шару з міді (товщиною 5...10 мкм) або хімічно чистого цирконію. Російські оболонки твелів зі сплаву E110 подібного захисного шару на їхній внутрішній поверхні не мають, що дає можливість розвитку корозійного процесу в цій термічно напруженій зоні. Кінцевий результат розвитку такої внутрішньої корозії ілюструє рис. 3, на якому зображено мікрофотографію поперечного шліфу оболонки твела зі сплаву E110 за даними роботи [2].

Відомо [7, 8], що наявні на теперішній час у світовій атомній енергетиці конструкційні матеріали для виготовлення оболонок твелів, що використовуються в ЯР на теплових нейтронах, загалом мають недостатню корозійну стійкість. Особливо це стосується аварійних умов, коли відбувається перевищення оптимального температурного рівня експлуатації цирконієвих сплавів, а також зміна хімічного складу теплоносія. На думку спеціалістів [2–4, 8], найбільш ефективним засобом захисту цирконієвих сплавів від корозійного та високотемпературного окислення є розробка технологій нанесення захисних покриттів на поверхні оболонок цирконієвих твелів. Відповідно до даних [3], на рис. 3 представлена мікрофотографія поперечного перерізу твела з неущодженою корозією зовнішньою поверхнею оболонки, що була вкрита захисним хромовим покриттям. Ефективність таких технологій доведена також в інших роботах [5–8], коли такі покриття суттєво зменшували поглинання

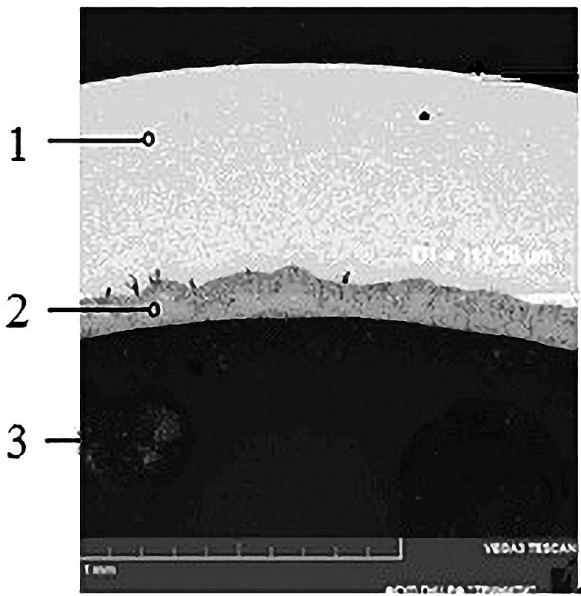


Рис. 3. Розвинена внутрішня корозія оболонки твела зі сплаву E110 за даними [2]: 1 — оболонка твела; 2 — корозійне накопичення ZrO_2 ; 3 — паливна композиція

сплавом Zry-4 водню. Так, автоклавні випробування зразка чистого цирконію за температури 400 °C та тиску 200 атм показали зменшення адсорбції водню з 5,5 до 0,1 молекули H_2 /г. Крім того, було з'ясовано, що хромове покриття на цирконієвій оболонці твела активно гальмує процес водневого окрихчування при окисленні цирконію в діапазоні температур до 1200 °C. Проте за наявності хромового покриття завтовшки 5 мкм нейтронне опромінення такого експериментального твела зі сплаву Zry-4 призвело до розтріскування зазначеного покриття та утворення під ним шару корозійного продукту ZrO_2 . Ці дослідження продовжуються.

Підсумовуючи аналіз фізико-хімічних механізмів активації корозійних процесів на внутрішній поверхні цирконієвих оболонок твелів, слід підкреслити:

1. Внутрішня поверхня оболонок твелів експлуатується в екстремальних фізико-хімічних умовах, оскільки знаходиться в зоні підвищених температур та під безпосереднім впливом хімічно агресивного середовища, що включає газові продукти поділу.

2. Внутрішня поверхня оболонок твелів, що виготовлені з американського сплаву Zry-4, на відміну від російських трубчастих оболонок твелів зі сплаву E110, є захищеною від розвитку корозії за рахунок наявності захисного шару напilenня — міді або хімічно чистого цирконію.

3. Відсутність у російських твелів, що мають оболонки зі сплаву E110, захисного покриття на їх-

ній внутрішній поверхні не дає можливості запобігти розвитку корозійного процесу, який супроводжується локальним накопиченням діоксиду цирконію біля внутрішньої поверхні цієї оболонки.

4. Низька теплопровідність локальних корозійних відкладень з діоксиду цирконію біля внутрішньої поверхні оболонки твела також здатна спричинити азимутальний перерозподіл теплового потоку в ураженому корозією перерізі паливного стрижня та призвести до відповідного підвищення теплового навантаження вільної від корозії частини цієї оболонки.

5. Локальне підвищення густини теплового потоку на неуразеній корозією поверхні оболонки твела внаслідок відзначеного в п. 4 азимутального перерозподілу енерговиділення здатне спричинити активацію на цій поверхні перших центрів пароутворення, а згодом призвести й до подальшого переходу цього аномального теплогідравлічного режиму до розвиненої пухиркової структури кипіння теплоносія на цій поверхні.

6. Наслідком зазначеного в п. 5 зростання густини теплового потоку на неуразеній корозією частині цієї оболонки понад нормативну величину є створення теплогідравлічних умов для активації центрів пароутворення на цій частині зовнішньої поверхні оболонки твела, що може служити фізичною ознакою розвитку корозійних відкладень.

7. Початок локальної вогнищевої корозії на зовнішній поверхні оболонок твелів супроводжується нерегламентним накопиченням оксидного шару до товщини приблизно 200 мкм унаслідок утворення корозійного продукту ZrO_2 під пасивувальною плівкою ZrO .

8. Посилене накопичення оксидних шарів на зовнішній поверхні твела здатне спричинити не тільки нерегламентне підвищення температури та кипіння теплоносія на цій поверхні, але й суттєво інтенсифікувати розвиток корозійних процесів на внутрішній поверхні цирконієвої оболонки.

9. Термомеханічні напруги на ділянках твела з підвищеною температурою здатні ініціювати корозійне розтріскування цирконієвого сплаву.

10. Посилене накопичення оксидних шарів на поверхні твела в усіх випадках призводить до локального перегріву окремих ділянок цирконієвої оболонки, на зовнішніх поверхнях яких починається нерегламентний процес кипіння теплоносія.

Підсумовуючи результати вищеведеного аналізу фізико-хімічних аспектів корозійних уражень

внутрішньої поверхні оболонок твेलів, що виготовлені з американського (Zry-4) та російського (E110) цирконієвих сплавів, слід відзначити:

а) оболонки твелів зі сплаву Zry-4 американського виробництва загалом здатні експлуатуватися в АкЗ вітчизняних реакторів ВВЕР-1000 в умовах ВХР, що реалізується за вітчизняними нормативами [9];

б) мікродинаміка процесу кипіння на окремому центрі пароутворення, що є активованим на поверхні тепловіддачі твела здатна призводити до інтенсивного відшарування накопичених на цій поверхні оксидних плівок і прискорити тим самим корозійну кінетику цирконієвої оболонки.

Підсумовуючи аналіз фізико-хімічних механізмів активації корозійних процесів у цирконієвих сплавах, що експлуатуються в умовах АкЗ ЯР, слід підкреслити наведені нижче тези.

1. За умови можливого забруднення теплоносія першого контуру азотом його атоми додатково проникають через мікропори пасивувального шару ZrO до основного металу цирконієвої оболонки твела, посилюючи деформацію його кристалічної ґратки та пришвидшуючи процес корозії.

2. Розвитку корозійних процесів в американському сплаві Zry-4 можуть сприяти характерні особливості реалізації існуючого на вітчизняних АЕС ВХР українських реакторів типу ВВЕР.

3. Пролонгація неушкодженості зовнішнього пасивувального шару окисної плівки ZrO на поверхні твела дозволяє обмежувати дифузію атомарного кисню до основного металу цієї оболонки і зменшити тим самим накопичення діоксиду цирконію як основного корозійного продукту.

4. Виникнення локальних корозійних пошкоджень під пасивувальним оксидним шаром цирконієвої оболонки твела у вигляді зон накопичення полікристалічного діоксиду ZrO₂, що має високі теплоізолюючі властивості, призводить до зміни асиметричного напрямку енерговиділення у відповідному поперечному перерізі паливного стрижня.

5. Результатом зазначеної в п. 4 зміни асиметричної інтенсивності енерговиділення є зростання густини теплового потоку на неуразеній корозією ділянці цирконієвої оболонки.

6. Зростання густини теплового потоку на неуразеній корозією частині оболонки твела понад нормативну величину створює теплофізичні умови для активації центрів пароутворення і початку кипіння на цій неушкодженій частині зовнішньої поверхні оболонки твела.

З огляду на вищезазначене та з урахування можливого корозійного впливу ВХР українських АЕС на оболонки твелів з американського сплаву Zry-4 далі мають бути розглянуті головні аспекти експлуатації цього сплаву в умовах вітчизняних РУ типу ВВЕР.

Фізико-хімічні аспекти проникаючої точкової корозії оболонок твелів

У роботі [6] запропоновано класифікацію основних типів корозійних пошкоджень оболонок твелів в умовах фізико-хімічного впливу особливостей ВХР реакторів типу ВВЕР. Інший небезпечний різновид зовнішньої корозії — нодулярний — у цій роботі взагалі не розглядається. Як відомо, наявний досвід експлуатації твелів реакторів РБМК-1000 та інших РУ киплячого типу неспростовно доводить [10, 11], що в умовах не тільки безкорекційного, але й аміачно-калієвого ВХР на зовнішніх поверхнях твелів зі сплаву E110 у зонах кипіння теплоносія відзначалася локальна точкова корозія проникаючого типу. Цей тип корозії був названий «нодулярним», однак його фізико-хімічна природа й досі залишається фактично невідомою. У той же час у роботі [10] відзначається, що проблематика цього маловідомого типу корозійних пошкоджень за останній час суттєво актуалізувалась, що пов'язано зі створенням ЯР типу PWR нового покоління. При цьому слід зазначити, що заплановані до широкого будівництва в Україні РУ AP1000 [12] покоління 3+ є саме такими вдосконалими реакторами, в яких деякі матеріалознавчі проблеми, що пов'язані з корозійною пошкоджуваністю оболонок твелів, не можна вважати до кінця вирішеними. Насамперед це стосується корозії нодулярного типу. З огляду на актуальність цієї проблематики головні аспекти виникнення та розвитку цієї точкової проникаючої корозії мають бути систематизовані далі в цій публікації.

Розглядаючи в цьому контексті актуальну проблематику корозійної пошкоджуваності оболонок твелів у реакторах AP1000 необхідно відзначити таке. Так, зокрема, відомо, що в АкЗ цих ЯР передбачена реалізація експлуатаційних умов, які відзначаються не тільки підвищеним рівнем механічних навантажень оболонок твелів, але й також інтенсифікацією процесів окислення цирконієвих сплавів. Доволі критичною в цих умовах є можливість недогрітого кипіння теплоносія у верхній частині ТВЗ. Саме з цих матеріалознавчих позицій у зарубіжних ядерних центрах останнім часом ведеться розробка [6] та

експериментальна перевірка цирконієвих сплавів, що здатні забезпечити високу корозійну стійкість у процесі експлуатації оболонок перспективних твелів із високим рівнем вигорання ядерного палива навіть у зазначених екстремальних умовах.

Так, за даними роботи [4], американські спеціалісти з компанії GNF ведуть пошук оптимального складу цирконієвого сплаву в хімічній структурі Zr-Nb-Sn-Fe, оскільки складові цієї структури можуть надати трубчастим оболонкам твелів здатність забезпечувати високе вигорання ядерного палива без зниження корозійної стійкості цих оболонок. Слід відзначити, що в цій же композиції хімічних елементів вели свій пошук і спеціалісти компанії Westinghouse El. Corp. під час створення нового перспективного сплаву Zirlo, а також російські фахівці, які розробили сплав E635.

У той же час у зазначеному контексті варто відзначити нижченаведені матеріалознавчі аспекти.

1. Російський цирконієвий сплав E635 за своєю хімічною структурою близький до американського сплаву Zirlo і з огляду на це має деякі притаманні цій новітній розробці недоліки.

2. Сплав E635 відзначається підвищеною швидкістю розвитку рівномірної вогнищевої корозії, що є типовим для всіх багатокомпонентних сплавів типу Zirlo та NSF.

3. На теперішній час у фахівців немає єдиної думки щодо фізико-хімічних причин розвитку у сплавах E635, Zirlo та NSF рівномірної вогнищевої корозії, хоча більшість матеріалознавців пов'язує цей руйнівний ефект з утворенням твердого розчину заліза і виходом Fe зі складу композиції Zr-Nb-Sn-Fe, що є типовим для всіх вищезазначених багатокомпонентних сплавів.

4. Реакторні випробування оболонок твелів зі сплаву E635 в умовах локального підкипання теплоносія, а також аналогічні випробування новітніх американських сплавів типу Zirlo підтвердили їхню достатньо високу стійкість щодо локальної проникаючої корозії нодулярного типу.

5. У той же час випробування оболонок твелів зі сплаву Zirlo в реакторі типу PWR продемонстрували суттєве зменшення товщини захисної окисної плівки саме в тій частині ТВЗ, де фіксувалося розвинене підкипання теплоносія.

6. Сплави E110 та Zry-4 стійкі щодо водневого окрихчування оболонок твелів, виготовлених із цих сплавів, в умовах тривалої експлуатації при глибокому вигоранні ядерного палива.

7. Фізично адекватним видається припущення, що рівномірна вогнищева корозія та локальна корозія нодулярного типу пов'язані з процесом генерації парової фази на поверхні оболонок твелів, що реалізуються в умовах різної щільності центрів пароутворення.

8. Обґрунтованою видається така фізична гіпотеза щодо головних причин виникнення вогнищевої корозії: руйнація захисної окисної пасивувальної плівки на поверхні твелів відбувається не тільки під дією накопиченого під нею діоксиду цирконію, але також за рахунок динамічного впливу діючих центрів пароутворення, що призводять до виникнення корозії вогнищевого типу в умовах розвиненого пузиркового кипіння.

9. Фізично адекватним видається також припущення, що локальна нодулярна корозія є зумовленою лише з початковою фазою пузиркового кипіння в умовах, коли накопиченого діоксиду цирконію ще недостатньо для відшарування захисної окисної плівки з поверхні оболонки твела.

У контексті цієї матеріалознавчої проблематики необхідною є також оцінка хімічного впливу ВХР реакторів типу ВВЕР на можливість виникнення проникаючих корозійних пошкоджень в оболонках твелів, які виготовлені з найпоширеніших на сьогодні цирконієвих сплавів — російського (E110) та американського (Zry-4) виробництва. Як уже зазначалося, відповідно до стратегії розвитку вітчизняної атомної енергетичної галузі, яка викладена, зокрема, у програмному документі [12], в Україні передбачається будівництво дев'яти нових ядерних енергоблоків з реакторами AP1000. Крім того, на діючих українських АЕС з реакторами ВВЕР-1000 та існуючим ВХР, що регламентується нормативним документом, передбачається широке використання американських твелів з оболонками, що виготовлені зі сплаву Zry-4 в конструктиві вітчизняних ТВЗ. З огляду на це в роботі [7] підсумовано основні результати промислових випробувань у 2006–2010 рр. американських ТВЗ, що були виготовлені в конструктиві вітчизняного ядерного палива для реактора ВВЕР-1000. За результатами аналізу цих даних, а також досліджень [1–7] можна засвідчити нижченаведене.

Згідно з наявними нормативами [9], у першому контурі ЯР ВВЕР-1000 застосовується відновлювальний слаболужний аміачно-калієвий ВХР, що має суттєві відмінності від регламентних вимог ВХР американських реакторів типу PWR. При цьому обидва ВХР відрізняються передусім хімічним складом коректуючих домішок. Останні мають забезпечити два

хімічні функціонали: а) пригнічення процесу утворення продуктів радіолізу теплоносія, для чого в перший контур реакторів типу PWR дозовано додається водень, а в реакторах типу ВВЕР у теплоносії, відповідно до вимог [9], додається аміак; б) нейтралізацію кислотного ефекту борної кислоти та створення слаболужної реакції в теплоносії першого контуру, для чого в РУ з реактором типу PWR дозовано додається гідроксид літію, а на АЕС з ВВЕР — гідроокис калію.

10. У процесі експлуатації РУ ВВЕР-1000 в теплоносії першого контуру переходить значна кількість продуктів корозії конструктивних матеріалів АкЗ (з боку першого контуру з теплоносієм контактує нержавіюча сталь загальною площею $18 \cdot 10^3 \text{ м}^2$).

11. Живильна вода може містити деяку кількість нерегламентних домішок, що можуть бути присутніми також в коректуючих реагентах, які здатні проникати в теплоносії першого контуру під час ремонтних операцій.

12. Проблема негативного впливу корозійних відкладень, що утворюються на аустенітних сталях 08X18H10T та 12X18H10T елементів першого контуру РУ ВВЕР-1000 та мігрують до їхнього осадження на поверхні оболонок твелів, суттєво актуалізувалася в умовах пролонгації проектних термінів експлуатації реакторів ВВЕР-1000.

13. Поява корозійних відкладень на поверхні тепловіддачі оболонок твелів здатна призводити до локальних перегрівів цих оболонок, ініціюючи тим самим нерегламентне окислення цирконієвого сплаву в умовах кипіння теплоносія.

14. Негативний вплив радіолізного водню в АкЗ реакторів типу ВВЕР на механічні характеристики твелів та інших внутрішньокорпусних елементів РУ обумовлюється розвитком міжкристалічної корозії та водневим окрихчуванням відповідних конструкційних матеріалів.

15. Початок локальної вогнищевої корозії на зовнішній поверхні оболонок твелів супроводжується нерегламентним накопиченням оксидного шару до товщини приблизно 200 мкм унаслідок утворення корозійного продукту ZrO_2 під пасивувальною плівкою ZrO , як про це свідчить робота [6].

З огляду на вищезазначений вплив корозійних відкладень на поверхні тепловіддачі оболонок твела, а також під пасивувальним шаром захисної бар'єрної плівки окису цирконію в наступній роботі доцільно також розглянути фізико-хімічні аспекти локальної проникаючої корозії в конструкційних елементах АкЗ ЯР.

Висновки

1. Початок фази корозійної руйнації основного металу оболонки твела відповідає стадії інтенсивного утворення діоксиду цирконію під пасивувальним оксидним шаром зовнішньої захисної плівки.

2. Процес відшарування пасивувального шару захисної оксидної плівки внаслідок накопичення під ним діоксиду цирконію має розглядатися як вихідна аварійна подія для подальшої втрати герметичності твела.

3. Руйнація пасивувального бар'єрного шару оксидної плівки на поверхні твела під впливом зовнішніх фізичних чинників, що включають гідродинамічні та температурні ефекти процесу кипіння теплоносія, має розглядатися як початок процесу втрати герметичності цирконієвої оболонки.

4. Відсутність технологій антикорозійного захисту внутрішньої поверхні оболонок російських твелів не дає можливості запобігти розвитку корозійних процесів на цій енергетично напруженій поверхні.

5. Низька теплопровідність локальних корозійних відкладень з діоксиду цирконію, що здатні накопичуватись під пасивувальним оксидним бар'єрним шаром на поверхні твела, є причиною азимутального перерозподілу теплового потоку в ураженій корозією частині його оболонки з одночасним зростанням теплового потоку та наступним кипінням теплоносія на вільній від корозії частині поверхні цієї оболонки.

6. Мікродинаміка процесу кипіння на окремих центрах пароутворення на поверхні твела здатна інтенсифікувати процес відшарування накопичених на цій поверхні захисних оксидних плівок, прискорюючи тим самим корозійну динаміку цирконієвої оболонки.

7. Виникнення локальних корозійних уражень оболонки твела під її пасивувальним оксидним шаром призводить до азимутального перерозподілу теплового потоку та його збільшення на неуразеній корозією поверхні цієї оболонки, що проявляє себе через активацію центрів пароутворення та початок кипіння теплоносія на цій поверхні.

8. Автоматичне розпізнавання процесу кипіння теплоносія в реакторі типу ВВЕР за параметрами нейтронного шуму в АкЗ цього ЯР створює необхідні передумови для ефективного запобігання корозійному ушкодженню і виходу з ладу оболонок твелів.

Список використаної літератури

1. Удосконалення властивостей оболонок твелів для вітчизняного ядерного паливного циклу / О. В. Єфімов,

- М. М. Пилипенко, В. П. Кравченко [та ін.] // Ядерна та радіаційна безпека. — 2022. — № 3 (95). — С. 39–47.
2. Якушкин А. А. Проблема разрушения поверхности оболочек тепловыделяющих элементов ядерных установок / А. А. Якушкин, Ф. И. Высокайло // Вестник московского государственного областного университета. — (Серия «Физика-математика»). — 2018. — № 4. — С. 92–108.
3. Герасимов В. В. Материалы для ядерной техники / В. В. Герасимов, А. С. Монахов. — Москва : Энергоиздат, 1982. — 288 с.
4. Коррозия сплава E635 в условиях реактора ВВЭР-1000 / И. Н. Волкова, А. Е. Новоселов, Г. П. Кобылянский [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 2012. — № 2 (78). — С. 46–52.
5. Кириченко В. Г. Ядерное физическое материаловедение сплавов атомной энергетики / В. Г. Кириченко. — Харьков : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2015. — 449 с.
6. A Guide to Nuclear Power Technology / F. Rahn, G. Adamantiades, Y. Kenton, C. Braun. — New York : John Wiley and Sons, 1984. — 985 p.
7. Исследование влияния ВХР на коррозионные процессы в материалах активной зоны реакторов ВВЭР / В. С. Красноруцкий, Н. А. Петельгузов, В. М. Трицина [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (96)). — 2010. — № 5. — С. 58–66.
8. Горячев А. В. Особенности кинетики высокотемпературного окисления облученных оболочек твел реакторов ВВЭР / А. В. Горячев, Ю. Ю. Косвинцев, А. Ю. Лещенко // Физика и химия обработки материалов. — 2009. — № 2. — С. 14–23.
9. ГНД 95.1.06.02.001-07. Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Технические требования. Способы обеспечения качества. Украина.
10. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе: Справочные материалы по реакторному материаловедению. — Димитровград : ГНЦ РФ НИИАР, 1996. — 176 с.
11. Андреева А. Б. Очаговая коррозия циркониевых сплавов. Факторы и механизмы. Обзор / А. Б. Андреева, Г. И. Маершина, Г. П. Кобылянский. — Москва : ЦНИИ-Атоминформ, 1989. — 42 с.
12. Кількість атомних енергоблоків, що побудують в Україні за технологіями Westinghouse збільшилась до 9 // Міністерство енергетики України: офіційний веб-сайт. — Режим доступу: <https://mev.gov.ua/novyna/kilkist-atomnykh-enerhoblokiv-shcho-pobuduyut-v-ukrayini-za-tekhnolohiyamy-westinghouse>.

G. I. Sharaievskyi

*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants,
NAS of Ukraine, 12, Lysohirska st., Kyiv, 03028, Ukraine*

Problems of Operational Diagnostics of Corrosive Damage of Fuel Element Claddings in VVER Reactors

The nature and structure of interrelated thermophysical, physico-chemical, and materials science processes that directly affect the operational reliability parameters of fuel element claddings in non-boiling VVER-type reactors are considered. Possible causes of operational damage to the claddings of fuel elements in these reactors are analyzed, including their modern modifications made of Zircaloy-4 alloy, produced by the American Westinghouse Electric Corporation, which have begun to be used at Ukrainian NPPs. A set of problematic issues in ensuring the nuclear safety of VVER reactors, directly associated with recorded cases of latent damage to fuel element claddings at several operating NPPs, is systematized. The characteristic manifestation of this damage is considered to be the effect of unpredictable and uncontrolled loss of fuel element cladding tightness during the operation of fuel assemblies in the active zones of VVER and PWR reactor installations. The study provides a physical rationale that the activation of corrosion processes in fuel element claddings is closely related to the processes of diffusion penetration of radiolysis products of the coolant through micropores in the protective barrier layer of zirconium oxide on the surface of fuel element claddings. It has been shown that the phase of active destruction of the base metal of the fuel element cladding corresponds to the initial formation of zirconium dioxide beneath the passive protective oxide film. The process of delamination of the protective barrier layer of zirconium oxide from the surface of the fuel element cladding, due to the accumulation of zirconium dioxide underneath it, is considered. The physico-chemical mechanisms of the development of dangerous corrosion processes in tubular zirconium fuel element claddings, which lead to the loss of their tightness, are considered. It has been shown that the reduction in the operational life of fuel element claddings in non-boiling reactors is due to the destruction and delamination of protective passive oxide films on their surfaces. The main tasks of developing promising software and hardware complexes for implementing operational automatic diagnostics of corrosion damage in zirconium alloys, in

the active zones of non-boiling type power nuclear reactors based on the spectral parameters of neutron noise, are substantiated.

Keywords: non-boiling type power nuclear reactors, abnormal thermal-hydraulic regime, onset of coolant boiling, active zone, corrosion damage to zirconium alloys, operational diagnostics of corrosion damage.

References

1. Yefimov O. V., Pylypenko M. M., Kravchenko V. P., et al. (2022). Improvement of fuel rod cladding properties for the domestic nuclear fuel cycle. *Nuclear and Radiation Safety*, vol. 3 (95), pp. 39–47. (in Ukr.)
2. Yakushkin A. A., Vysokailo F. I. (2018). The problem of surface destruction of fuel element cladding in nuclear installations. *Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Physics-Mathematics*, vol. 4, pp. 92–108. (in Rus.)
3. Gerasimov V. V., Monakhov A. S. (1982). *Materialy dlya yadernoy tekhniki* [Materials for nuclear engineering]. Moscow: Energoizdat, 288 p. (in Rus.)
4. Volkova I. N., Novoselov A. E., Kobylinsky G. P., et al. (2012). Corrosion of E 635 alloy in the conditions of a VVER-1000 reactor. *Problems of Atomic Science and Technology*, vol. 2 (78), pp. 46–52. (in Rus.)
5. Kirichenko V. G. (2015). *Yadernoye fizicheskoye metallovedeniye splavov atomnoy energetiki* [Nuclear physical metallurgy of alloys for atomic energy]. Kharkiv: V. N. Karazin National University, 449 p.
6. Rahn F., Adamantiades G., Kenton Y., Braun C. (1984). *A guide to nuclear power technology*. John Wiley & Sons, 985 p.
7. Kraskorutsky V. S., Petelguzov N. A., Tritsina V. M., et al. (2010). [Study of the influence of coolant chemistry on corrosion processes in materials of the active zones of VVER reactors]. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Radiation Damage Physics and Radiation Materials Science*, vol. 5 (96), pp. 58–66. (in Rus.)
8. Goryachev A. V., Kosvintsev Yu. Yu., Leshchenko A. Yu. (2009). Features of high-temperature oxidation kinetics of irradiated fuel rod cladding in VVER reactors. *Physics and Chemistry of Material Treatment*, vol. 2, pp. 14–23. (in Rus.)
9. GND 95.1.06.02.001-07. Primary circuit coolant of VVER-1000 nuclear power reactors: Technical requirements. Quality assurance methods. Ukraine, 2007. (in Rus.)
10. Radiation resistance of zirconium and its alloys: Reference materials on reactor materials science. Dimitrovgrad: RF SSC RIAR, 1996. (in Rus.)
11. Andreeva A. B., Maershina G. I., Kobylinsky G. P. (1989). *Ochagovaya korroziya tsirkoniyevykh splavov. Faktory i mekhanizmy* [Localized corrosion of zirconium alloys: Factors and mechanisms (Review)]. Moscow: TsNII-Atominform, 42 p. (in Rus.)
12. The number of nuclear power units that will use Westinghouse technologies in Ukraine has increased to 9. Ministry of Energy of Ukraine: official website. – Available at: <https://mev.gov.ua/novyna/kilkist-atomnykh-enerhoblokiv-shcho-pobuduyut-v-ukrayini-za-tekhnologiyamy-westinghouse>. (in Ukr.)

Надійшла / Received 05.11.2024

Рекомендована до друку / Accepted 14.01.2025