

МЕТОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИНДИКАЦИИ СОСТОЯНИЯ ПАССИВАЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

П.Н. Мартынов, М.Е. Чернов, В.А. Гулевский, Ю.А. Тепляков,

А.А. Проворов

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Защита конструкционных материалов первых контуров ЯЭУ от агрессивного воздействия свинцового или свинцово-висмутного теплоносителей осуществляется методом формирования на их поверхности оксидного слоя на основе компонентов сталей, в основном, железа и хрома. Оксидный слой препятствует взаимному проникновению компонентов сталей и теплоносителя, и тем самым существенно снижает интенсивность их взаимодействия.

Одним из перспективных способов неразрушающего оперативного контроля состояния защитного оксидного покрытия является измерение его электросопротивления. Разработан принцип и методика контроля электросопротивления, а также устройство для осуществления измерения – индикатор контактного сопротивления.

Проведены испытания разработанного устройства в режиме образования и наращивания защитного оксидного покрытия на конструкционных сталях в расплаве свинца. В результате удалось зафиксировать рост электросопротивления индикатора при постоянной температуре, что свидетельствует об образовании на его электродах оксидных отложений. Положительные результаты испытаний позволяют говорить о перспективности метода и необходимости продолжения исследований в данном направлении

В настоящее время используются различные методы формирования защитных покрытий на конструкционных сталях. Во-первых, пассивация сталей в кислородо-содержащей газовой атмосфере (смесь водяного пара и водорода, воздух, смесь угарного газа и двуокиси углерода и пр.). Во-вторых, внеконтурная пассивация в свинце или свинце-висмуте при содержании в них кислорода на уровне насыщения. И, наконец, контурная пассивация, осуществляемая на начальном этапе эксплуатации ЯЭУ путем ввода в теплоноситель растворенного кислорода. В период эксплуатации ЯЭУ качество защитных пленок на сталях поддерживается путем регулирования концентрации растворенного в теплоносителе кислорода в определенных пределах.

© П.Н. Мартынов, М.Е. Чернов, В.А. Гулевский, Ю.А. Тепляков, А.А. Проворов, 2005

Все перечисленные способы пассивации и поддержания защитных пленок (температура и кислородные режимы) отработаны многолетними экспериментальными исследованиями, моделирующими условия первых контуров. Контроль толщины и фазового состава оксидных пленок в таких исследованиях проводится традиционными методами металлографии и рентгеноструктурного анализа образцов-свидетелей, извлекаемых по окончании опыта из циркуляционного контура. Поэтому получаемые кинетические зависимости роста толщины оксидных пленок на сталях носят дискретный характер с большими интервалами по времени (сотни, а иногда тысячи часов). Нередко отдельные точки выпадают из общей кинетической кривой и не могут быть объяснены, поскольку отсутствует непрерывность измерения, а, следовательно, и связь с фиксируемыми событиями. Надежные методы неразрушающего оперативного контроля состояния границы раздела «конструкционный материал - теплоноситель», в том числе защитных пленок, до сих пор отсутствуют. Ниже представлены первые результаты работы по созданию устройства (индикатора), фиксирующего наличие оксидного покрытия на конструкционных сталях, взаимодействующих со свинцовым теплоносителем.

МЕТОД ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ

Контроль качества различных материалов и покрытий путем измерения электросопротивления распространен достаточно широко. Авторы работы [1] описали метод контроля содержания растворенных примесей как в щелочных металлах (Li, Na), так и в Pb, Sn, Zn, In, Cd. Метод основан на рассеивании электронных волн на примесях, вакансиях, пустотах, рыхлостях и других структурных несовершенствах решетки металлов.

Хорошо известен метод определения коррозии в металле по электросопротивлению [2]. Если в материале образуются трещины, расслоения или протекает межкристаллитная коррозия, то изменяется сечение образца и соответственно его омическое сопротивление. Измеряя электросопротивление образцов до и после коррозии, можно судить о коррозионной стойкости металлов в данных условиях. По изменению электросопротивления образца и потере массы металла предлагается определять глубину проникновения коррозии [2].

Существует метод оценки качества антикоррозионных покрытий на сталях. Авторы работы [3] нашли корреляцию между удельным электросопротивлением и качеством лакокрасочного защитного покрытия.

Таким образом, есть основания полагать, что метод оценки качества покрытия по электросопротивлению может быть использован и для оценки качества защитной пассивационной пленки на конструкционных сталях в жидкометаллическом теплоносителе.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПАССИВАЦИОННЫХ ПЛЕНОК В СВИНЦОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

На сегодняшний день, в основном, определены условия формирования защитной оксидной пленки на конструкционных сталях и условия ее существования в жидкометаллическом теплоносителе. По данным авторов [4], при определенном уровне концентрации кислорода C_i в теплоносителе, формируется и поддерживается защитная оксидная пленка со структурой шпинели Me_3O_4 и Me_2O_3 (где Me – железо, хром и другие компоненты сталей). Указанная оксидная пленка существенно снижает коррозионное воздействие агрессивной жидкометаллической среды на сталь в широком диапазоне рабочих температур и концентраций кислорода в теплоносителе.

Рост окисной пленки на сталях того или иного состава при $t = \text{const}$, в связи с диффузионным характером ее формирования, в функции от времени, по мнению авторов [6] имеет параболический характер:

$$\delta^2 = K \cdot \tau, \quad (1)$$

где δ – толщина оксидной пленки; τ – время выдержки; $K = \text{const}$.

Фиксируемые методами металлографии значения толщины оксидных покрытий на сталях составляют уровень от 1 до 30 мкм и определяются температурным и кислородным режимами их формирования, а также длительностью контакта с теплоносителем в заданных условиях.

Удельное электрическое сопротивление пленки, состоящей из оксидов металлов, должно быть существенно больше, чем для конструкционных сталей и жидкого свинца.

ПРИНЦИП ИЗМЕРЕНИЯ

Электрическое сопротивление R зависит от геометрических размеров l и S и удельного сопротивления ρ проводника:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (2)$$

Удельное электрическое сопротивление ρ однозначно определяется составом и структурой вещества и является функцией температуры.

По данным [7], образующиеся оксидные фазы обладают электрическими свойствами, характерными для полупроводников.

В противоположность металлам (сплавам), для которых температурная зависимость удельного электрического сопротивления ρ_m может быть выражена формулой:

$$\rho_m^{(T)} = \rho_m^{(0)} (1 + \alpha T), \quad (3)$$

удельное сопротивление полупроводников ρ_n описывается качественно иной зависимостью от температуры:

$$\rho_n^{(T)} = \rho_n^{(0)} \exp(\Delta E / 2kT), \quad (4)$$

где $\rho_m^{(T)}$, $\rho_n^{(T)}$ – удельное электросопротивление металлов (сплавов) и оксидных пленок при температуре T , К соответственно Ом·м; $\rho_m^{(0)}$, $\rho_n^{(0)}$ – удельное электросопротивление металлов (сплавов) и оксидных пленок при $T = 0$ К соответственно Ом·м; α – температурный коэффициент электросопротивления, 1/К; ΔE – энергия активации электропроводности, эВ; k – постоянная Больцмана, эВ/К; T – температура, К.

Как видно из (3), снижение температуры приводит к уменьшению удельного сопротивления металлов и сплавов. В противоположность этому, ρ_n в (4) с уменьшением температуры возрастает.

Эти особенности поведения удельного электросопротивления использованы в разрабатываемом методе контроля состояния поверхностей сталей (метод контактного электрического сопротивления).

Значительное различие в удельных электросопротивлениях свинца и конструкционного материала ($10^{-6} \div 10^{-4}$ Ом·см), с одной стороны, и оксидных пленок ($10^{-3} \div 10^{10}$ Ом·см), с другой стороны, позволяет предполагать, что путем измерения общего сопротивления такой цепи можно сделать выводы о наличии пассивационной пленки и о тенденциях ее изменения.

Принцип действия устройства для реализации метода основан на пропускании тока фиксированной величины I через электроды 1 и свинец 3, измерении падения напряжения U между потенциалосъемными проводами 4 и вычислении омического сопротивления $R_{пл}$ на границе стенка–жидкость (рис.1).

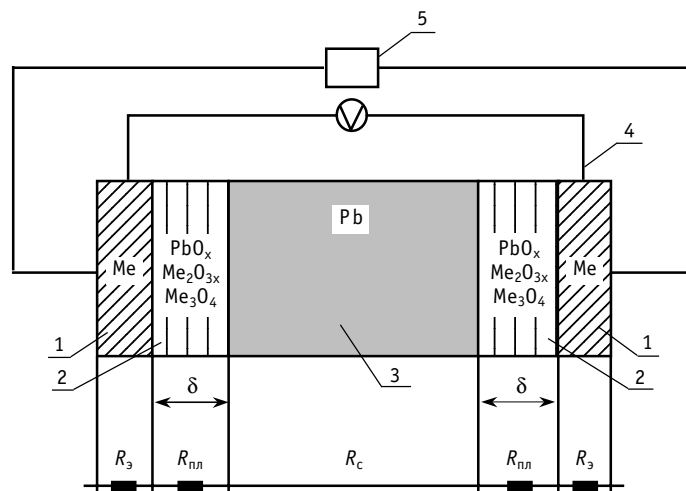


Рис. 1. Схема измерения контактного электрического сопротивления: 1 – электроды, 2 – оксидная пленка, 3 – расплав свинца, 4 – потенциалосъемные провода, 5 – источник тока, R_x – электросопротивления соответствующих участков цепи

Суммарное электросопротивление цепи, представленной на рис. 1, определяется выражением:

$$R = U/I = 2R_z + 2R_{\text{пер}} + R_c + 2R_{\text{пл}},$$

где R_z – сопротивление электрода; $R_{\text{пер}}$ – сопротивление элементов коммутации; R_c – сопротивление свинца; $R_{\text{пл}}$ – сопротивление пассивационной пленки.

При этом суммарное электросопротивление:

$$R = R_{\text{пл}} - R_{\Sigma}, \quad (5)$$

где R_{Σ} – паразитное сопротивление, причем

$$R_{\Sigma} = R_c + 2R_z, \quad (6)$$

где $R_c \approx 10^{-4}$ Ом – сопротивление свинца между электродами, $2R_z = R_{\text{вн}}$

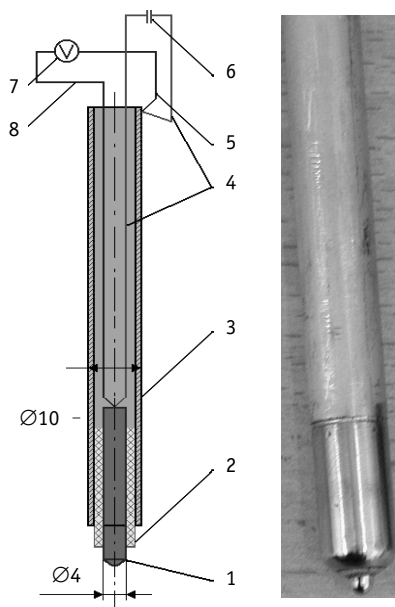


Рис. 2. Усовершенствованный индикатор контактного сопротивления (ИКС):
1 – рабочий электрод;
2 – изолятор; 3 – корпус;
4 – токоподводящие провода;
5 – потенциалосъемные провода;
6 – источник тока;
7 – вольтметр

КОНСТРУКЦИЯ ИНДИКАТОРА КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Индикатор контактного сопротивления (ИКС) конструктивно выполнен в виде стержня диаметром 10 мм и длиной 250÷300 мм (рис. 2). Основой индикатора является рабочий электрод (1) из исследуемой стали диаметром 3,5÷4 мм. Он расположен коаксиально и герметично закреплен в корпусе (3) – трубке диаметром 10 мм с толщиной стенки 2 мм из такой же стали. Герметизация и электрическая изоляция осуществлены при помощи ситалла – кристаллизованного стекла специального состава.

Внутри корпуса ИКС к верхней части рабочего электрода с помощью сварки присоединены токоподводящий (4) и потенциалосъемный (5) провода, которые выходят в верхнюю часть индикатора и электрически изолированы друг от друга и от корпуса (3). К верхней части корпуса

также приварены два провода – токовый и потенциалосъемный. Источник стабилизированного тока (6) подсоединен к токоподводящим проводам корпуса и рабочего электрода. При погружении индикатора в расплав Pb возникает электрическая цепь. Изменения сопротивления в результате процессов на поверхностях рабочего электрода и корпуса, вызывают изменения падения напряжения, фиксируемые цифровым милливольтметром (7). Рабочий электрод и корпус индикатора изготовлены из феррито-мартенситной стали ЭИ-852, хотя возможны и другие варианты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Эксперименты по измерению электросопротивления с помощью ИКС проводились на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.

Корпус установки из нержавеющей стали (1) герметично закрыт фланцем (9) и размещен в электропечи шахтного типа. Керамический тигель (5) с расплавом свинца в защитном металлическом стакане (2) размещен внутри установки. Через герметичные разъемные уплотнения во фланце в сплав погружены следующие элементы: термopара (8), два датчика термодинамической активности кислорода (6) и два индикатора контактного сопротивления (ИКС) (7). Установка снабжена системой подвода и отвода газа (Ar и H₂, а также их смеси в различном процентном соотношении).

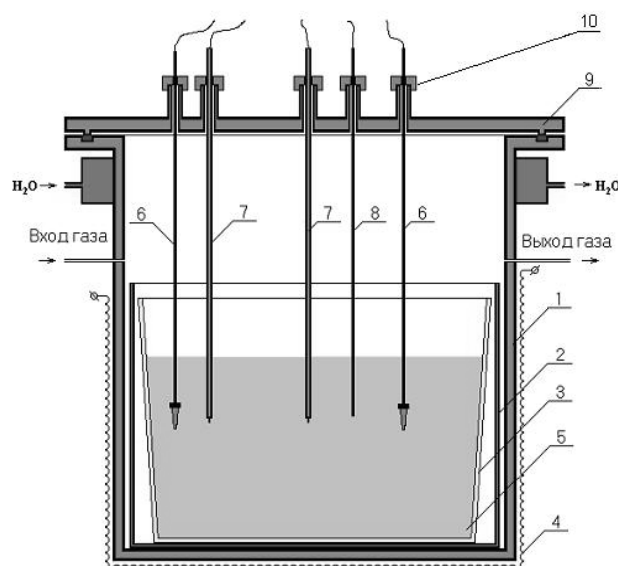


Рис. 3. Схема установки для проведения испытаний ИКС в статическом режиме: 1 – корпус установки; 2 – металлический защитный стакан; 3 – керамический стакан; 4 – нагреватель; 5 – расплав свинца; 6 – датчики т.д.а. кислорода; 7 – ИКС; 8 – термopара; 9 – фланец; 10 – герметичное уплотнение

Подбор режимов измерения и тарировка ИКС

Первичное включение индикатора в измерительную цепь (см. рис. 4) показало, что уровень электросопротивления без оксидной пленки на поверхности рабочего электрода находится в пределах 10^{-3} Ом, поэтому для получения величины сигнала падения напряжения U необходимого уровня (в пределах чувствительности милливольтметра Щ68003), величину пропускаемого тока выбрали $I = 1,0$ А.

Возможные отклонения геометрических размеров отдельных деталей приводят к различиям во внутреннем сопротивлении ($R_{вн}$) каждого ИКС. В связи с этим возникает необходимость в предварительной тарировке индикаторов в реальных услови-

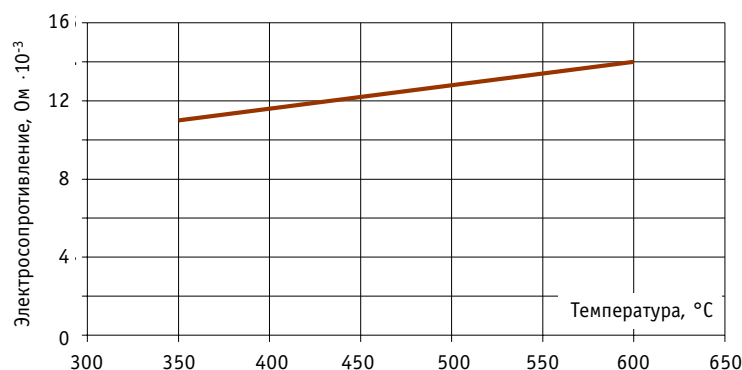


Рис. 4. Зависимость внутреннего сопротивления ИКС от температуры

ях – погружение в расплав свинца и снятие зависимости внутреннего сопротивления ИКС от температуры. Одна из таких зависимостей приведена на графике рис. 4, из которого следует, что с увеличением температуры от 350 до 650 °C, внутреннее сопротивление линейно возрастает от $11 \cdot 10^{-3}$ до $14 \cdot 10^{-3}$ Ом, что соответствует металлическому типу проводимости (3) и об отсутствию на поверхности рабочего электрода каких-либо оксидных образований, имеющих отличные от металлов электрофизические свойства.

Режим наращивания пассивационной пленки

Эксперимент по образованию и наращиванию пассивационной пленки на рабочем электроде индикатора контактного сопротивления проводился в установке, представленной на рис. 3. После плавления и кислородного рафинирования расплава свинца осуществлялось погружение в расплав датчиков активности кислорода, термопар, индикаторов контактного сопротивления, герметизация и заполнение газового объема установки аргоном. После этого осуществлялся подъем температуры расплава до 620 °C со скоростью 10 °C/мин.

Процесс пассивации проходил в несколько этапов:

- пассивация при $t = 620^\circ\text{C}$ в течение 9 ч;
- термоцикл (изменение температуры с 620–440–620 °C) со скоростью 5–6 °C/мин;
- пассивация при $t = 620^\circ\text{C}$ в течение 12 ч;
- термоцикл (изменение температуры с 620–440–620 °C) со скоростью 5–6 °C/мин;
- пассивация при $t = 620^\circ\text{C}$ в течение 20 ч;
- ступенчатое снижение температуры.

Постоянное значение термодинамической активности кислорода $a = 1$ на протяжении всего эксперимента свидетельствовало о присутствии в расплаве твердой фазы оксида свинца. Длительность эксперимента 70 ч.

Результаты представлены на диаграмме рис. 5, где показаны изменения температуры от времени, а также сопротивления ИКС и пленки, вычисленные с учетом общего сопротивления и тарировочной характеристики.

Из диаграммы видно, что уже на первом этапе пассивации (участок I) произошло увеличение электросопротивления ИКС в режиме образования пассивационной пленки при $t = 620^\circ\text{C}$ с $1,4 \cdot 10^{-2}$ до $2,2 \cdot 10^{-2}$ Ом (кривая 2, рис.5), что свидетельствует об образовании и росте оксидной пленки и соответствует увеличению ее электросопротивления до 10^{-2} Ом, с последующей стабилизацией этого значения (кривая 3, рис.5). Поведение общего сопротивления во время термоциклов (участки II, IV, VI) – рост сопротивления при снижении температуры – свидетельствует о возможном

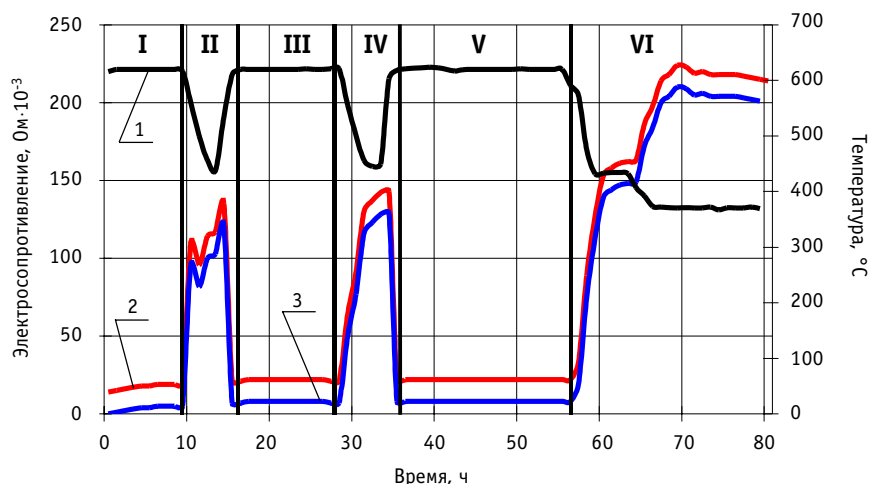


Рис. 5. Изменение сопротивления пассивационной пленки в свинце при $T = 620^{\circ}\text{C}$: 1 – изменение температуры от времени; 2 – изменение электросопротивления ИКС, $R_{\text{общее}}$, Ом; 3 – изменение электросопротивления пленки, $R_{\text{пленки}}$, Ом

полупроводниковом типе проводимости, а, следовательно, о наличии оксидных образований на поверхности рабочих электродов.

Проведенные испытания ИКС в статических условиях позволили сформулировать требования к конструкции и основные технологические приемы изготовления индикатора для циркуляционного контура, а именно:

1) индикатор должен быть выполнен в виде двух одинаковых электродов из стали ЭИ-852, расположенных соосно на противоположных стенках участка трубопровода;

2) каждый из рабочих электродов должен быть расположен внутри корпуса и герметично закреплен при помощи ситалла;

3) корпуса ИКС должны быть установлены в заранее подготовленные посадочные места участка трубопровода соосно навстречу друг другу и обварены по контуру;

4) геометрическая форма рабочей поверхности каждого электрода – полусфера, имеющая минимальную шероховатость поверхности, получаемую полированием; рабочий электрод отнесен от внутренней стенки трубопровода к центру на 1–2 мм, для создания оптимальных условий омывания его наружной поверхности расплавом свинца.

Рекомендации по применению, основанные на опыте работы с вышеприведенной конструкцией индикатора, заключаются в следующем:

- необходимо использовать освоенный принцип измерения, заключающийся в пропускании тока между электродами и фиксировании падения напряжения при этом:
- оптимальное значение силы тока $\sim 1,0$ А;
- измерения можно проводить как дискретно, через определенные промежутки времени, так и непрерывно, т.к. экспериментально установлено, что постоянное измерение не вносит каких-либо существенных изменений в величину сопротивления.

Литература

1. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. – М.: Атомиздат, 1970.
2. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986.
3. Страфффорд К.Н., Датт П.К., Гуджен К.Дж. Покрытия и обработка поверхности для защиты от коррозии и износа. – М.: Металлургия, 1991.

4. Ячменев Г.С., Русанов А.Е., Громов Б.Ф. и др. Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе/Сб. докл. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерной технологии». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – Т. 1. – 1999.
5. Corrosion and Oxygen control. Minutes of the Workshop on Heavy Liquid Metal Technology. September 16-17, 1999. Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.
6. Иванов К.Д., Лаврова О.В. Разработка физической модели массопереноса в системе конструкционная сталь – теплоноситель свинец-висмут: Отчет ФЭИ № 10224. – Обнинск, 1999.
7. Физические величины: Справочник/Под ред. И.С. Григорьева. – М.: Энергоатомиздат, 1991.

Поступила в редакцию 3.11.2004

journal «*Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika*» (*Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering*). – Obninsk, 2005. – 5 pages, 2 illustrations. – References, 4 titles.

Experimental research of hydraulic parameters of the container reactor model on facility MR is presented. Hydraulic model of a two-loop container-type reactor is described. Experimental data are given in a wide range of facility parameters including loss-of flow accidents when one of circulation pumps stops completely.

УДК 621.039.54

The Forming of the Functional Layer on the Nuclear Fuel Element Surface by the Pulsed Charged Particles Beam Action \V.I. Boiko, B.E. Kadlubovich, I.V. Lomov, V.N. Nesterov, I.V. Shamanin; Editorial board of journal «*Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika*» (*Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering*). – Obninsk, 2005. – 7 pages, 4 illustrations. – References, 13 titles.

The possibility of use of the pulsed charged particles beam for development of technology of functional layers sputtering and functional (protectional) layer forming on the nuclear fuel element surface is examined. This technology is considered as alternative for the technology of the layers forming by means of «pseudo-liquefied layer» method. The results of experiments that show the capacity for work of the proposed idea are presented.

УДК 621.039.532.21

Evaluation of the Reactor's Graphite Resource of Cells of the Operation and Protection System with the Degradation of the Thermo-physical Properties Taking into account \V.I. Boiko, V.V. Shidlovskiy, P.M. Gavrilov, V.N. Nesterov, I.V. Shamanin, A.V. Ratman; Editorial board of journal «*Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika*» (*Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering*). – Obninsk, 2005. – 10 pages, 10 illustrations, 1 table. – References, 9 titles.

The evaluation of the realistic distributions of the graphite resource of the tube water-cooling reactors with the graphite moderator is carried out. The changes of the heat-exchange and heat-transfer conditions that are caused by thermo-physical properties degradation and by the form changes of the construction's elements are taken into account. Peculiarities that are stipulated by the spectrum of the neutrons flows differences and by the differences of parameters of the gamma-ray in the fuel channels and in the operation and protection system channels are taken in account.

УДК 621.039.534

Method and Device for Indication of the State of Passivation Films on the Surface of Structural Materials in Heathy Liquid Metal Coolants \P.N. Martynov, M.E. Chernov, V.A. Gulevskiy, U.A. Teplykov, A.A. Provorov; Editorial board of journal «*Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika*» (*Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering*). – Obninsk, 2005. – 8 pages, 5 illustrations. – References, 7 titles.

Protection of the structural materials of NPP primary circuits against the corrosive attack of lead or lead-bismuth coolants is implemented by building up on their surfaces of an oxide bed based on steel components, primarily iron and chromium. The oxide bed hinders the interpenetration of steel components and coolant and thereby essentially reduces the rate of their interaction. At present various methods of building up protective coatings on structural steels are used: first, steel passivation in oxygen-bearing gas atmosphere (steam-hydrogen mixture, air, carbonyl and carbon dioxide mixture and others); second, ex-vessel passivation in lead or lead-bismuth where the oxygen content is at the level of saturation; and, finally, circuit passivation being implemented in the initial stage of NPP operation by injection into coolant of dissolved oxygen. In the course of NPP operation, the quality of the protective films is maintained by adjusting the concentration of oxygen dissolved in coolant within the specified limits.