

УДК 621.039.546

КВАЛИФИКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ В ПАРЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. И. С. Ахмедов¹, *, Т. А. Юдина¹, Д. Ю. Томашик¹,
К. С. Долганов¹, М. Ф. Филиппов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук (ИБРАЭ РАН), Москва, Россия

*e-mail: akhmedov_ilver@ibrae.ac.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 17.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

В статье представлены результаты квалификационного анализа экспериментальных данных по высокотемпературному окислению отечественных сплавов на основе циркония, который включает оценку согласованности результатов измерений и численного моделирования. Получены выводы о возможности применения экспериментальных программ ГНЦ НИИАР для проведения валидации тяжелоаварийных кодов и возможности программы для ЭВМ СОКРАТ-В1/В2 прогнозировать поведение оболочек из отечественных сплавов на основе циркония при высокотемпературном окислении в паре.

Ключевые слова: оболочка твэла, цирконий, окисление в паре, СОКРАТ, квалификационный анализ

DOI: 10.31857/S0002331023030032, EDN: SUVIOQ

1. ВВЕДЕНИЕ

На данный момент основным конструкционным материалом для изготовления оболочек твэлов ядерных реакторов с водным теплоносителем во всем мире являются сплавы на основе циркония. Оболочки твэлов отечественных реакторных установок выполняются из электролитического сплава Э110. В настоящее время в России осваивается технология производства циркониевой губки [3]. Это открывает возможность изготовления оболочечных труб из губчатого циркония в промышленных масштабах и постепенного перехода от оболочек из сплава Э110 на основе электролитического циркония к оболочкам из сплава Zr–1%Nb на основе губчатого циркония (Э110Г). Преимущество оболочек из губчатого циркония связано, главным образом, с отсутствием расслоения оксидной пленки в диапазоне температур 900–1050°С, которое наблюдается в сплаве на основе электролитического циркония [4].

Окисление циркония в паровой среде является важным процессом, сопровождающим осушение и разогрев активной зоны реактора в случае запроектных аварий:

– в процессе парациркониевой реакции выделяется водород, который представляет угрозу взрывобезопасности;

– реакция окисления циркония в паре является экзотермической и вносит существенный вклад в разогрев оболочек. Согласно расчетным оценкам, энерговыделение

в результате парациркониевой реакции может превышать остаточное энерговыделение активной зоны в 3–10 раз (в зависимости от сценария аварии);

– наличие большого количества кислорода в микроструктуре оболочки может приводить к ее охрупчиванию;

– образование оксидных слоев на поверхности оболочки выполняет защитную функцию, препятствуя диффузии кислорода внутрь оболочки и тем самым замедляя скорость коррозии;

– окисление оболочек твэлов определяет состав газовой среды в активной зоне, который в свою очередь влияет на выделение продуктов деления из топлива. Так, например, при интенсивном выделении водорода среда становится преимущественно восстановительной или смешанной, что способствует интенсивному выделению из топлива Cs, Sr, Ba в металлической форме, а Mo, наоборот, выделяется слабо.

Таким образом, корректное прогнозирование высокотемпературного окисления оболочек твэлов в паре, а именно, скорости генерации водорода, общего объема образовавшегося водорода, толщины оксидного слоя на поверхности оболочек необходимо для реалистической оценки водородной взрывобезопасности, выхода радиоактивных продуктов деления из топлива, тепловыделения в активной зоне и прочностных характеристик оболочек.

Основным расчетным средством анализа тяжелых аварий на АЭС с ВВЭР в России является программа для ЭВМ СОКРАТ-В1/В2. Моделирование процесса окисления циркониевых оболочек твэлов в СОКРАТ-В1/В2 осуществляется при помощи модели PROF, которая изначально была разработана и валидирована с использованием экспериментальных данных по окислению в паре оболочек, изготовленных из зарубежного циркониевого сплава типа циркалой-4. Валидация этой модели на экспериментальных данных по высокотемпературному окислению в паре отечественных циркониевых сплавов представляет собой важную задачу, позволяющую оценить точность моделирования одного из важнейших процессов, сопровождающих развитие тяжелой аварии, при фиксированных граничных условиях.

Неотъемлемой частью валидации модели является квалификационный анализ экспериментальных данных, при котором особое внимание уделяется методике проведения эксперимента, согласованности измерений зависимых величин и неопределенностям измерений параметров, которые напрямую влияют на результаты валидации расчетной модели. По итогам такого анализа осуществляется отбор наиболее представительных и качественных экспериментальных данных. Объектом анализа в данной статье являются эксперименты по окислению оболочек из сплава Э110 в потоке пара в диапазоне температур 1000–1200°C [1, 2], проведенные в ГНЦ НИИАР. Эксперименты по окислению оболочек из перспективного сплава Э110Г [4], также проведенные в ГНЦ НИИАР, выбраны в дополнение к тестам [1, 2] для оценки возможности их применения к валидации тяжелоаварийных расчетных средств.

2. КВАЛИФИКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ОКИСЛЕНИЮ ОБОЛОЧЕК ИЗ СПЛАВА Э110

К настоящему времени в России и за рубежом выполнено большое количество исследований по окислению оболочек из сплава Э110 в паре. На рис. 1 представлены значения констант скорости окисления, полученные разными экспериментальными группами [1, 2, 5–10]. Важно отметить, что в отсутствие парового голодания кинетика окисления не зависит от давления пара, поэтому сопоставление на одном рисунке констант скорости окисления, полученных в разных экспериментальных программах, корректно. Как следует из рисунка, результаты исследований характеризуются значи-

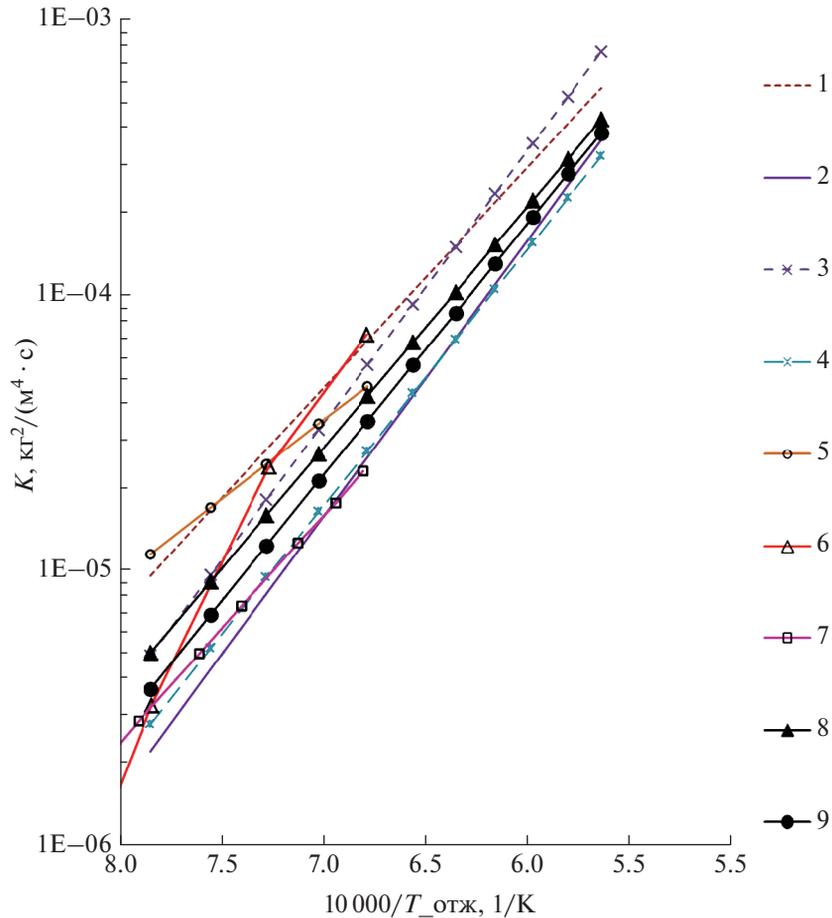


Рис. 1. Константа скорости реакции окисления оболочек из сплава Э110. 1 – ВНИИНМ (Э110) [6]; 2 – ВНИИНМ (Э110) [7]; 3 – KFKI, Венгрия (Э110) [8]; 4 – NFI, NRI, Чехия (Э110) [9]; 5 – НИИАР (Э110) [1, 2]; 6 – Steinbruck (Э110) [10]; 7 – L. Yegorova et al. (Э110) [5]; 8 – Cathcart-Pawel (циркалой-4) [11]; 9 – Leistikow-Schanz (циркалой-4) [12].

тельным разбросом. Дополнительно на рис. 1 нанесены корреляции констант скорости окисления оболочек из сплава циркалой-4, полученные Каткартом и Павелом (Cathcart–Pawel) [11], а также Ляйстиковым и Шанцем (Leistikow–Schanz) [12]. Согласно работам [13, 14], корреляция Каткарта и Павела [11] признана надежной, а корреляция Ляйстикова и Шанца [12] рассматривается как предпочтительная для использования в расчетах из-за наличия данных в широком диапазоне температур и времен выдержки. Данные корреляции находятся достаточно близко друг к другу и укладываются в границы разброса констант скорости окисления для оболочек из отечественного сплава. Сплавы циркалой-4 и Э110 близки по составу, и следовало бы ожидать близость экспериментальных данных, полученных разными исследователями. Существенный разброс кинетик окисления оболочек из сплава Э110, вероятно, может быть связан с различиями в методиках проведения экспериментов и с погрешностями измерения результирующих параметров эксперимента. При этом можно отметить, что

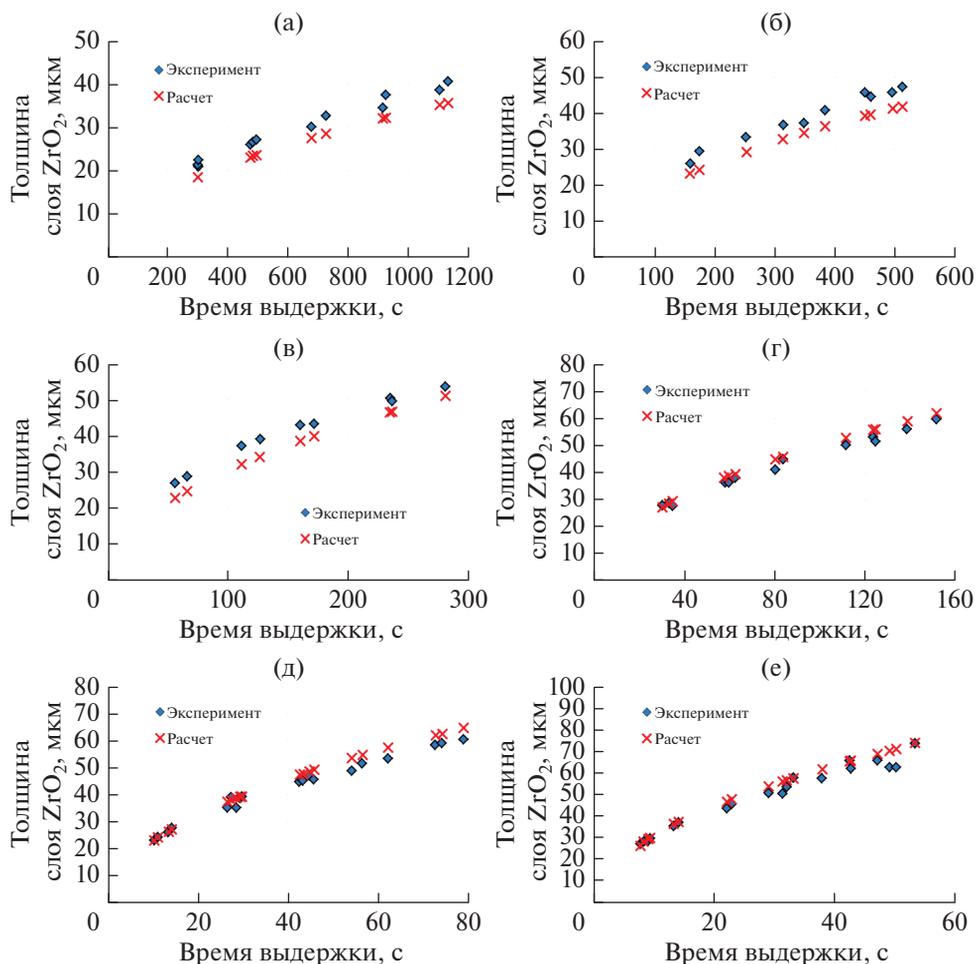


Рис. 2. Толщина слоя ZrO_2 при различных временах и температурах выдержки образцов в тестах Павела [11]. Температура выдержки: (а) 1001; (б) 1101; (в) 1203; (г) 1304; (д) 1404; (е) 1504°С.

измерения даже относительно недавних экспериментов [5, 10], проведенных в 2004–2005 годах, лежат вблизи границ диапазона неопределенности экспериментальных данных (рис. 1). При дальнейшем рассмотрении экспериментальных программ на рисунках будут показаны неопределенности измерений параметров, предоставленные экспериментаторами.

Учитывая, что в основе модели окисления PROF в составе СОКРАТ-В1/В2 лежат данные по окислению сплава циркалой-4, сначала рассмотрим результаты моделирования прецизионных изотермических тестов Павела [11] и Ляйстикова [17]. В серии тестов Павела [11] исследовалось одностороннее окисление в паре оболочек длиной 3 см в изотермических условиях. На рис. 2 представлены результаты расчета толщин оксидных слоев в сопоставлении с экспериментальными данными [11]. Неопределенность измерений в данной серии меньше размера маркера в единицах измерения толщины слоя ZrO_2 , поэтому на рисунке она не приводится. В серии тестов Ляйстикова [17]

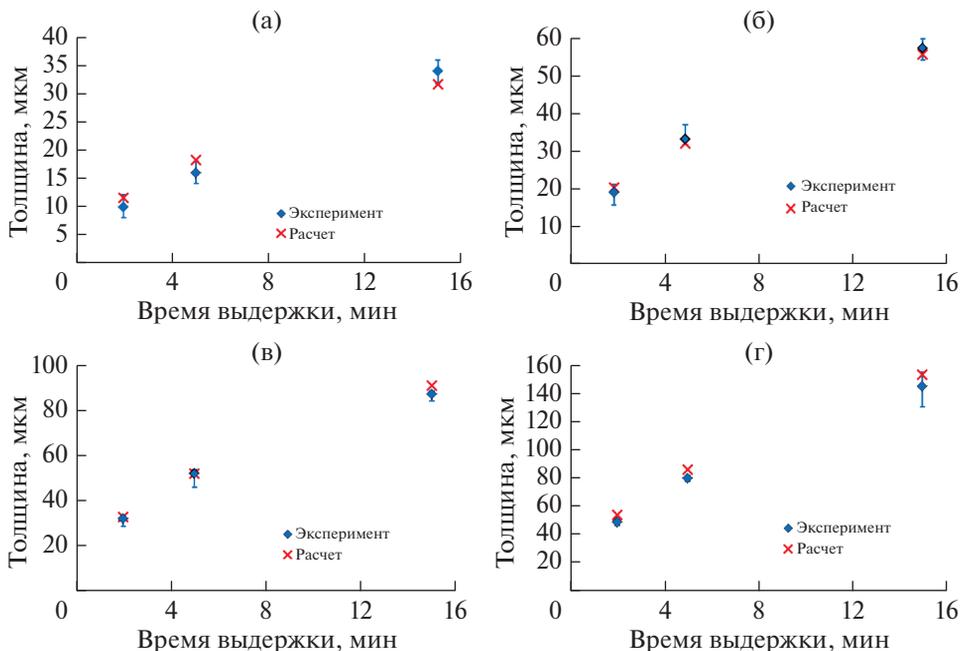


Рис. 3. Толщина внешнего слоя ZrO_2 при различных временах и температурах выдержки образцов в тестах Ляйстикова [17]. Температура выдержки: (а) 1000; (б) 1100; (в) 1200; (г) 1300°C.

объектом исследования служили короткие отрезки труб, радиальные размеры которых соответствовали оболочкам РУ PWR. Образцы испытывались в условиях двухстороннего окисления в паре при изотермических условиях. На рис. 3 и 4 представлено сравнение расчетных и измеренных значений толщины внешнего оксидного слоя и привеса в тестах [17]. Полученные расчетные зависимости толщин оксидных слоев (в тестах Павела и Ляйстикова) и привесов (в тестах Ляйстикова) подчиняются параболическому закону и хорошо описывают экспериментальные данные. Погрешность модели, оцененная по методике, описанной в [18], при расчете толщин оксидных слоев составляет (–11%; 8%), а при расчете привесов – (–1%; 9%). На основании полученных результатов моделирования можно сделать вывод о том, что СОКРАТ-В1/В2 с достаточной степенью точности прогнозирует поведение оболочек из сплава циркалой-4 в прецизионных тестах [11, 17].

В дополнение к тестам по изучению отдельных явлений был также проведен численный анализ интегральных экспериментов по заливу разогретых сборок стержней с оболочками из сплава $Zr-1\%Nb$ с помощью СОКРАТ-В1/В2. Например, при моделировании эксперимента PARAMETER-SF1 [16] относительная погрешность расчета массы водорода в конце эксперимента составила –8%, а погрешность расчета среднего массового расхода водорода – от –10 до 1% (в зависимости от стадии эксперимента).

Наличие большого разброса среди известных экспериментальных характеристик окисления оболочек из сплава Э110 (рис. 1) в условиях недостатка знаний о процедурах проведения эксперимента и методиках измерений параметров существенно усложняет выбор наиболее подходящей экспериментальной программы для проведения квалификационного анализа. Кроме того, в таких условиях не представляется

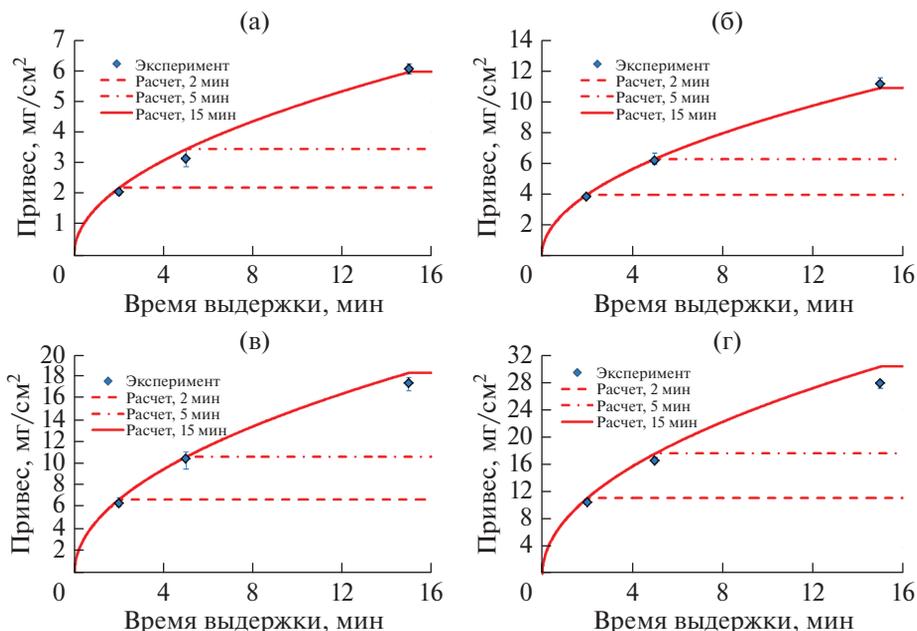


Рис. 4. Привес образцов при различных временах и температурах выдержки образцов в тестах Ляйстикова [17]. Температура выдержки: (а) 1000; (б) 1100; (в) 1200; (г) 1300°С.

возможным определить причины разброса значений привеса, полученных в разных экспериментальных исследованиях. В модели PROF СОКРАТ-В1/В2 привес кислорода, выход водорода и толщина оксидного слоя согласованы между собой. Поэтому для численного анализа может быть выбрана любая серия из экспериментов, представленных на рис. 1. В таком случае, если результаты моделирования будут демонстрировать значительное отклонение по одному или нескольким измеренным параметрам, необходимо будет выполнить оценку согласованности измерений и неопределенности условий проведения эксперимента. Если в ходе таких оценок экспериментальная программа будет признана надежной, то на основе таких данных можно делать вывод о необходимости адаптации и совершенствования модели. Для минимизации вклада неопределенностей, связанных с недостаточным описанием процедуры эксперимента, в общую неопределенность при выборе экспериментов для моделирования имеет смысл отдавать предпочтение программам с подробным описанием установки, сценария эксперимента и измерительной системы.

Одной из программ по экспериментальному исследованию окисления оболочек из сплава Э110 с наиболее подробным описанием является серия изотермических тестов с температурами выдержки 1000 и 1200°С, проведенная в ГНЦ НИИАР [1, 2]. Кроме того, в отчетах [1, 2] представлены измерения нескольких параметров, характеризующих процесс окисления (привес, толщины внутренних и внешних оксидных слоев, объем образовавшегося водорода). Серия экспериментов [1, 2] была выбрана для проведения квалификационного анализа и оценки возможности ее применения для оценки качества модели PROF СОКРАТ-В1/В2.

Эксперименты по изучению кинетики окисления оболочек [1, 2], выполненные на электронагревательном стенде в ГНЦ НИИАР, относятся к классу тестов по изучению

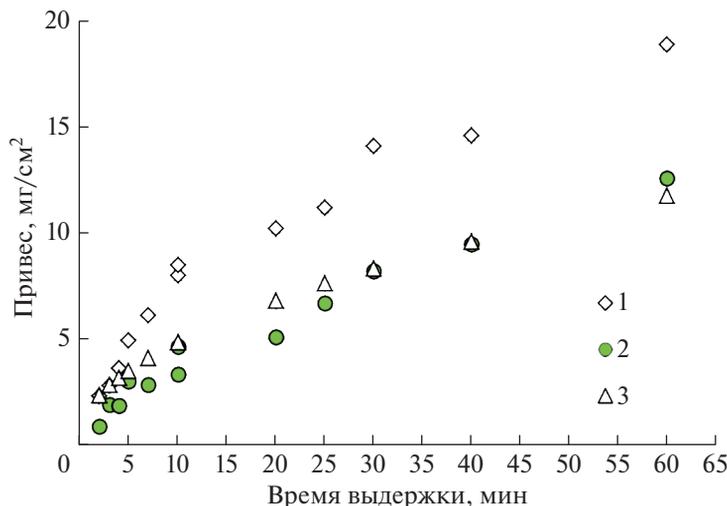


Рис. 5. Зависимость привеса от времени изотермической выдержки в экспериментах ГНЦ НИИАР по окислению облученных оболочек из сплава Э110 при температуре 1000°C. 1 – измеренные значения; 2 – значения, рассчитанные на основе данных по выходу водорода; 3 – расчет ПрЭВМ СОКРАТ-В1/В2.

отдельных явлений. Эксперименты проведены с оболочками, изготовленными из сплава Э110, при температурах 1000 и 1200°C, характерных для начальной стадии тяжелой аварии с потерей теплоносителя (стержневая геометрия активной зоны). В качестве образцов использовались короткие отрезки оболочек отработавших штатных твэлов активной зоны ВВЭР. Кроме того, были проведены эксперименты по окислению необлученных оболочек из сплава Э110 в состоянии поставки при температуре выдержки 1200°C.

На рис. 5 и 6 представлено сопоставление измеренных и рассчитанных при помощи СОКРАТ-В1/В2 значений привеса в экспериментах ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплава Э110, а также значений, рассчитанных на основе экспериментальных данных по выходу водорода (предполагается, что объем выделившегося водорода в [1, 2] приведен к нормальным условиям).

Облученные образцы могут характеризоваться повышенным содержанием кислорода. Информация о его количестве и распределении внутри оболочки в отчетах [1, 2] не приводится. При расчетном моделировании окисления облученных оболочек на поверхности образца задавался слой ZrO_2 толщиной 5 мкм согласно [4]. Наибольшее влияние этого оксидного слоя наблюдается при малых привесах (малых временах и/или температурах выдержки).

Несмотря на наличие в отчетах [1, 2] измерений многих параметров, измерения привеса методически более просты и имеют меньшую относительную погрешность, поэтому они рассматриваются в качестве основных для сравнения с результатами расчета. При моделировании серии экспериментов по окислению необлученных оболочек при температуре 1200°C (рис. 6) получено хорошее совпадение измерений с результатами расчета с тенденцией к небольшой недооценке. Расчетные значения привесов облученных оболочек оказываются выше измеренных при временах выдержки

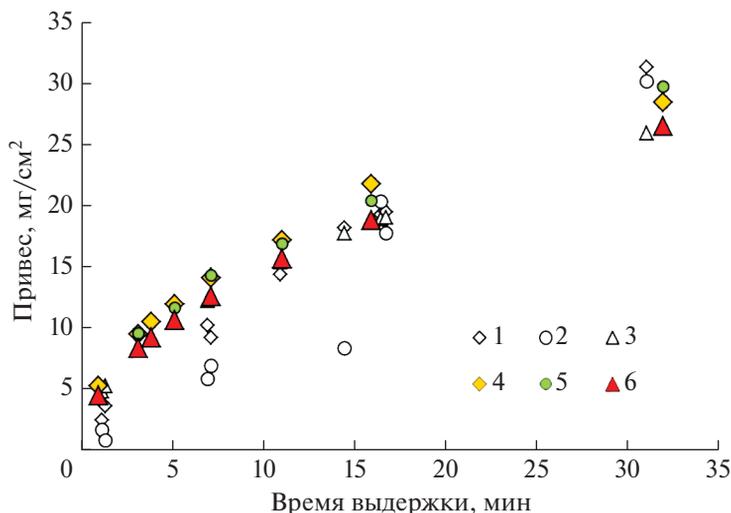


Рис. 6. Зависимость привеса от времени изотермической выдержки в экспериментах ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплава Э110 при температуре 1200°C. 1 – измеренные значения (облученные оболочки); 2 – значения, рассчитанные на основе данных по выходу водорода (облученные оболочки); 3 – расчет ПрЭВМ СОКРАТ-В1/В2 (облученные оболочки); 4 – измеренные значения (необлученные оболочки); 5 – значения, рассчитанные на основе данных по выходу водорода (необлученные оболочки); 6 – расчет ПрЭВМ СОКРАТ-В1/В2 (необлученные оболочки).

до 7 мин, на временах 12–17 мин совпадение хорошее, а при больших временах выдержки расчетные значения недооценивают измеренные.

В серии тестов при температуре 1000°C расчетные значения привесов недооценивают измеренные на всем диапазоне времен выдержки (рис. 5).

Сравнительный анализ измеренных привесов образцов и привесов, рассчитанных на основе измерений объема выделившегося в ходе эксперимента водорода, позволяет сделать вывод о том, что данные измерений в сериях с облученными оболочками не согласованы друг с другом. В серии тестов по окислению оболочек при температуре 1000°C (рис. 5) видно, что значения привеса, рассчитанные на основе измерений водорода, существенно недооценивают значения привеса полученные прямыми измерениями. Аналогичная тенденция наблюдается в тестах с окислением облученных оболочек при температуре 1200°C при временах выдержки до 15 мин (рис. 6). Данный факт может свидетельствовать либо о наличии существенной экспериментальной погрешности в измерениях, либо об утечке водорода из установки мимо газоанализатора. При этом согласованность данных в серии экспериментов с необлученными оболочками при температуре 1200°C оценивается как приемлемая.

Результаты моделирования серии тестов ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплава Э110 [1, 2] с помощью СОКРАТ-В1/В2 позволяют сделать вывод, что в случае согласованных результатов измерений параметров эксперимента расчетная зависимость привеса от времени выдержки демонстрирует хорошее совпадение с экспериментальной. Расчетные зависимости привесов оболочек от времени выдержки во всех сериях подчиняются параболическому закону.

Принимая во внимание результаты моделирования тестов ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплава Э110 [1, 2] с помощью СОКРАТ-В1/В2, корректное воспроиз-

ведение зависимостей ключевых параметров (привес, толщина оксидного слоя) от времени выдержки в прецизионных тестах Павела [11] и Ляйстикова [17], схожесть сплавов Э110 и циркалой-4, а также результаты численного анализа интегрального эксперимента PARAMETER-SF1 [16], можно сделать следующие выводы:

- результаты измерений в экспериментальном исследовании окисления необлученных оболочек в паре при температуре 1200°C [2] согласованы и могут использоваться для валидации расчетных средств, применяемых для анализа тяжелых аварий;
- результаты измерений в экспериментальных исследованиях окисления облученных оболочек в паре при температурах 1000 и 1200°C [1, 2] не согласованы. Такие данные не могут быть рекомендованы для валидации расчетных средств или построения корреляционной зависимости для описания кинетики окисления;
- основания для адаптации и совершенствования модели окисления PROF в составе программы для ЭВМ СОКРАТ-В1/В2 отсутствуют.

3. КВАЛИФИКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ОКИСЛЕНИЮ ОБОЛОЧЕК ИЗ СПЛАВА Э110Г

Основным преимуществом губчатого циркония по сравнению с электролитическим является отсутствие расслоения оксидной пленки в диапазонах 900–1050°C. По этой причине в настоящее время активно исследуются сплавы на основе губчатого циркония, которые в перспективе могут заменить стандартный сплав Э110. Известные экспериментальные исследования по окислению Э110Г довольно разрозненны и плохо документированы, температурный диапазон экспериментальных исследований ограничен областью проектных режимов (до 1200°C). В открытой литературе представлены результаты экспериментов по двустороннему окислению облученных оболочек (ГНЦ НИИАР) [4], необлученных оболочек из Э110Г в состоянии поставки, проведенных в Венгрии [15], а также единичные данные по двустороннему окислению необлученных оболочек из Э110Г, выполненные в России в рамках исследований по охрупчиванию оболочек ВВЭР [5]. Результаты измерений привесов в тестах [4, 5, 15] нанесены на рис. 7–9. Для оболочек, изготовленных с использованием губчатого циркония в различных комбинациях состава исходной шихты, на рисунках используются следующие обозначения: E110g(fr) – 100%-ая губка производства CEZUS FA (Франция), E110g(3fr) – тройная шихта с 70% губки производства CEZUS FA (Франция), E110g(3ru) – тройная шихта с 70% губки производства ОАО “ЧМЗ” (Россия). На рисунке также приведена реалистичная корреляция, описывающая данные [15].

Экспериментальные зависимости привеса от времени выдержки при температурах изотермического режима 1000–1200°C [4, 5, 15] расположены достаточно близко друг к другу (рис. 7–9). Привесы необлученных оболочек оказываются выше, чем привесы облученных при небольших временах выдержки. В работе [4] данный эффект связывается с наличием защитного оксидного слоя на поверхности предварительно облученных оболочек. При увеличении времени выдержки эффект предварительного облучения ослабляется. Кроме этого, можно отметить, что при температуре изотермического режима 1200°C привес необлученных оболочек из сплава E100g(3ru) при небольших временах выдержки лежит на уровне привесов, измеренных в тестах с облученными оболочками [4], что, вероятно, может говорить о большем влиянии состава сплава на кинетику окисления, по сравнению с влиянием предварительного облучения.

Реалистичская корреляция [15] с хорошей степенью точности описывает значения привесов при температурах выдержки 1000 и 1100°C, полученные разными экспери-

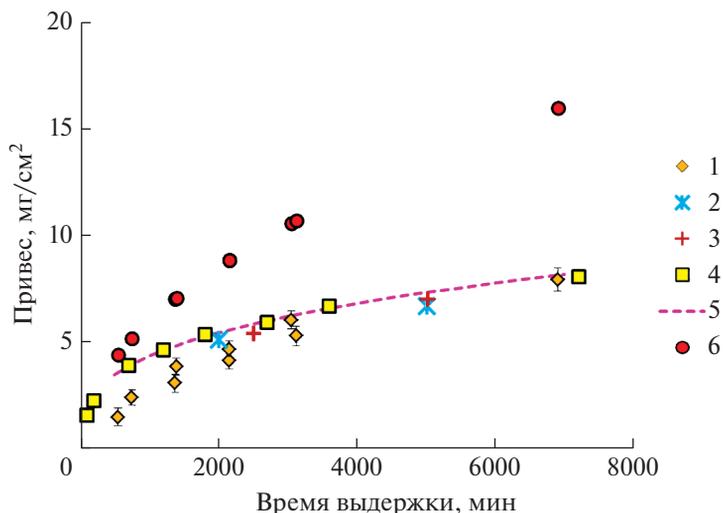


Рис. 7. Зависимость привеса образца от времени при температуре 1000°C. 1 – А.В. Горячев и др. (облученные оболочки) [4]; 2 – E110 g(fr) L. Yegorova et al. (необлученные оболочки) [5]; 3 – E110 g(3ru) L. Yegorova et al. (необлученные оболочки) [5]; 4 – М. Kiraly (необлученные оболочки) [15]; 5 – реалистичная корреляция М. Kiraly (необлученные оболочки) [15]; 6 – расчет ПрЭВМ СОКРАТ-В1/В2.

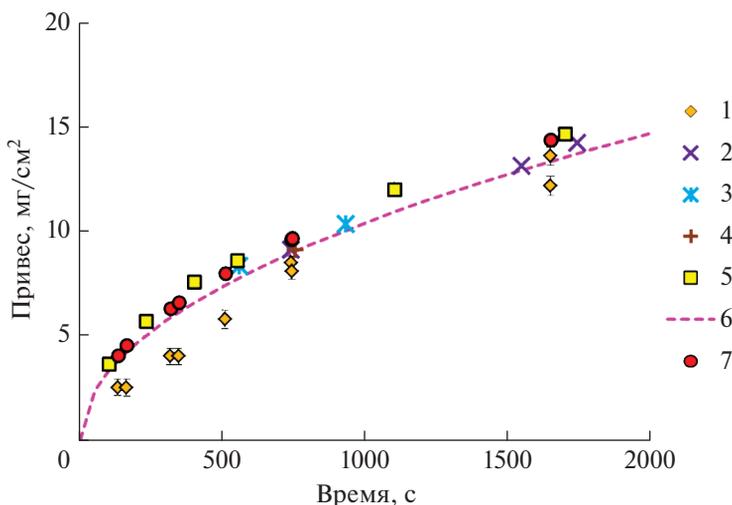


Рис. 8. Зависимость привеса образца от времени при температуре 1100°C. 1 – А.В. Горячев и др. (облученные оболочки) [4]; 2 – E110 g(3ru) L. Yegorova et al. (необлученные оболочки) [5]; 3 – E110 g(fr) L. Yegorova et al. (необлученные оболочки) [5]; 4 – E110 g(3fr) L. Yegorova et al. (необлученные оболочки) [5]; 5 – М. Kiraly (необлученные оболочки) [15]; 6 – реалистичная корреляция М. Kiraly (необлученные оболочки) [15]; 7 – расчет ПрЭВМ СОКРАТ-В1/В2.

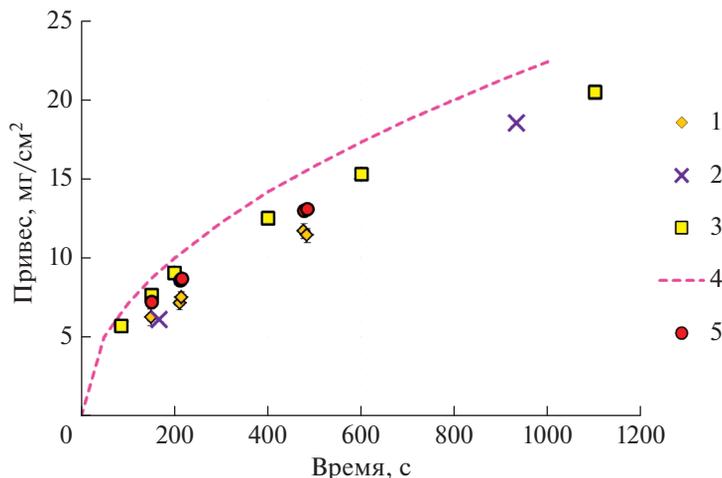


Рис. 9. Зависимость привеса образца от времени при температуре 1200°C. 1 – А.В. Горячев и др. (облученные оболочки) [4]; 2 – E110 g(3ru) L. Yegorova et al. (необлученные оболочки) [5]; 3 – M. Kiraly (необлученные оболочки) [15]; 4 – реалистическая корреляция M. Kiraly (необлученные оболочки) [15]; 5 – расчет ПрЭВМ СОКРАТ-В1/В2.

ментальными группами. При температуре 1200°C корреляция [15] переоценивает экспериментальные данные.

Для проведения квалификационного анализа с применением СОКРАТ-В1/В2 выбрана группа экспериментов ГНЦ НИИАР [4] по окислению оболочек из сплава Zr–1% Nb на основе трехкомпонентной шихты Г100, которая включает три экспериментальных серии в изотермических условиях при температурах от 900 до 1200°C, характерных для начальной стадии тяжелой аварии с потерей теплоносителя (стержневая геометрия). Оболочки в составе экспериментальной ТВС были предварительно облучены на исследовательском реакторе МИР до максимального выгорания топлива 37.9 МВт сут/кг U. Как и рассмотренные выше эксперименты со сплавом Э110, данная серия относится к классу тестов по исследованию отдельных явлений.

Степень окисления определялась по привесу образцов, при этом для исключения ошибок, связанных с отслоением оксида с поверхности образца, после окисления взвешивалось все содержимое тигля. В отчете [4] приведены расчетные формулы для оценки привесов внешней и внутренней поверхности образцов по результатам металлографической экспертизы (по измеренным значениям толщин слоев ZrO и ZrO₂). Однако результаты измерений толщины оксидных слоев в отчете отсутствуют. Представленные в [4] расчетные формулы приведены в предположении, что привес внутренней поверхности оболочки рассчитывался как разность измеренного привеса и привеса, рассчитанного через толщину внешнего оксидного слоя, поскольку на внутренней поверхности наблюдалось отслоение оксида. Оценка согласованности измерений параметров эксперимента в таком случае затруднительна, поэтому сравнение результатов расчета с экспериментальными данными осуществлялась только по измеренным значениям привеса образца.

Результаты численного моделирования группы тестов [4] также нанесены на рис. 7–9. Во всех сериях тестов наблюдается тенденция к переоценке экспериментальных привесов, которая уменьшается с увеличением температуры изотермической выдержки.

При температурах 1100 и 1200°С расчетная зависимость привеса от времени изотермической выдержки лежит в пределах разброса экспериментальных данных [5, 15] по окислению необлученных оболочек из сплава Э110Г, хотя и завышает данные по окислению облученных оболочек [4] (рис. 7–8).

Относительная близость экспериментальных данных [4, 5, 15] в совокупности с хорошим результатами численного моделирования с помощью СОКРАТ-В1/В2 серии экспериментов [4] при температурах выдержки 1100 и 1200°С, тестов [1, 2] с оболочками из сплава Э110 в случае согласованных данных, прецизионных тестов [11, 17] с оболочками из сплава циркалой-4 позволяет сделать вывод о том, что данные [4] могут рассматриваться как пригодные для валидации моделей окисления тяжелоаварийных расчетных средств. Кроме того, несмотря на то, что в библиотеке свойств материалов СОКРАТ-В1/В2 к настоящему моменту времени материал Э110Г отсутствует, а при моделировании тестов [4] в качестве материала оболочки задавался стандартный сплав Э110, получено достаточно хорошее совпадение расчетных привесов с измеренными в сериях с температурами выдержки 1100 и 1200°С. Такие результаты моделирования позволяют предположить, что до появления специальной модели окисления сплава Э110Г СОКРАТ-В1/В2 может применяться к прогнозированию поведения оболочек твэлов из сплава Э110Г при окислении в паре в данном диапазоне температур.

Близость экспериментальных данных [4, 5, 15] при температуре изотермического режима 1000°С может свидетельствовать о том, что, скорее всего, результаты серии [4] при данной температуре могут быть пригодны для валидации тяжелоаварийных кодов. Однако расчетные данные при моделировании серии [4] оказываются намного выше измеренных привесов и облученных [4], и необлученных [5, 15] оболочек из Э110Г (рис. 7). Это может быть связано с эффектом резкого снижения скорости окисления губчатого циркония при температуре 1000°С по сравнению со сплавами Э110 и циркалой-4, отмеченным в работе [5]. Несмотря на это, в условиях отсутствия специальной модели окисления сплава Э110Г СОКРАТ-В1/В2 может применяться для прогнозирования окисления оболочек из сплава Э110Г при температуре 1000°С, но значение рассчитываемой величины привеса необходимо рассматривать как верхнюю оценку. При быстропротекающих ТА с разрывом первого контура или обесточиванием блока АЭС окисление в стержневой геометрии происходит до достижения оболочками твэлов температуры 2000°С, скорость разогрева активной зоны составляет 0.1–1 К/с. Поскольку кинетика окисления зависит от температуры экспоненциально, переоценка окисления при 1000°С не внесет значительного вклада в протекание тяжелой аварии, скорость наработки и интегральную массу водорода. При авариях с длительным нахождением активной зоны при температурах порядка 1000°С (например, в бассейнах выдержки или при заливе активной зоны в стержневой геометрии с низкими расходами теплоносителя) программа СОКРАТ-В1/В2 может давать завышенные значения скорости и массы вышедшего водорода.

4. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ИЗ СПЛАВА Э110 И Э110Г НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ

Выше было продемонстрировано, что результаты экспериментальных исследований окисления оболочек из сплавов Э110 и Э110Г характеризуются существенным разбросом. Причиной рассогласованности экспериментальных данных может быть недостаток описания методики проведения экспериментов, включая возможные неопределенности экспериментальных условий и измерений, что затрудняет корректное сопоставление результатов расчета с измерениями. При исследовании окисления дополнительный вклад в неопределенность экспериментальных данных вносит эффект

предварительного облучения оболочки, влияние которого однозначно не установлено. Сравнение измеренных значений в экспериментах по окислению облученных и необлученных оболочек при температуре 1200°C [2] (рис. 6) свидетельствует о том, что при временах выдержки до 20 мин привес необлученных оболочек и соответствующий выход водорода выше, чем в случае облученных оболочек. Привесы в необлученных оболочках Э110Г [4] выше по сравнению с облученными оболочками, что объясняется авторами [4] наличием защитного оксидного слоя на внешней поверхности облученных оболочек. В то же время в работе [5], где изучалось двустороннее окисление оболочек Э110, рефабрикованных из коммерческих твэлов ВВЭР-1000, облученных до уровней выгорания 50–53 МВт сут/кг U, отмечается противоположная тенденция, хотя на внешней поверхности оболочек также присутствовал оксидный слой толщиной 5 мкм. Более быстрая кинетика окисления облученных оболочек Э110 в работе [5] связывалась с окислением некоторых продуктов деления, присутствовавших на внутренней поверхности, и изменением микроструктуры оболочек в ходе штатной эксплуатации. Различия в тенденциях и их интерпретации указывают на то, что данные по окислению облученных оболочек характеризуются значительным разбросом, возможны систематические погрешности, и эти данные следует использовать лишь для качественных оценок, но в целом окисление облученных и необлученных оболочек принципиально не различается.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный квалификационный анализ опубликованных экспериментальных данных ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплавов Э110 [1, 2] и Э110Г [4], дополненный результатами моделирования этих тестов с помощью программы для ЭВМ СОКРАТ-В1/В2, а также моделирования прецизионных тестов с оболочками из сплава циркалой-4 Павела [11] и Ляйстикова [17], интегрального эксперимента по заливу горячих стержневых сборок PARAMETER-SF1 [16] (оболочки стержней из сплава Э110) позволяют сделать следующие выводы:

1) в настоящее время экспериментальные программы по окислению оболочек из отечественных сплавов Э110 и Э110Г характеризуются разрозненностью результатов и недостаточными описаниями методик проведения экспериментов и, в частности, процедур измерений. В открытых источниках информация о прецизионных тестах по окислению оболочек из сплавов Э110 и Э110Г, подобных [11, 17], не представлена. Отсутствие экспериментов такого рода может приводить к неточному представлению об окислении оболочек из отечественных сплавов. Влияние предварительного облучения оболочки однозначно не установлено, что может быть следствием нехватки прецизионных экспериментальных программ, акцентирующих внимание на исследовании эффекта предварительного облучения;

2) в случае согласованных результатов измерений данные тестов ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплавов Э110 [1, 2] могут применяться для валидации тяжелоаварийных кодов;

3) СОКРАТ-В1/В2 может применяться к прогнозированию поведения оболочек при окислении в паре в диапазоне температур 1000–1200°C;

4) основания для адаптации и совершенствования модели окисления PROF в составе программы для ЭВМ СОКРАТ-В1/В2 отсутствуют;

5) результаты измерений привеса в тестах ГНЦ НИИАР по окислению оболочек из сплава Э110Г [4] могут использоваться для валидации тяжелоаварийных кодов;

6) при условии проведения соответствующей валидации и оценки погрешности программа для ЭВМ СОКРАТ-В1/В2 может применяться для прогнозирования поведения оболочек из сплава Э110Г при высокотемпературном окислении в паре, за исключением случаев с длительным нахождением оболочек при температуре 1000°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кунгурцев И.А., Смирнов В.П., Жителев В.А., Ступина Л.Н. и др. Исследование кинетики окисления при температуре 1000°C в паро-аргоновой среде образцов оболочки твэла ВВЭР-440, отработавшего до выгорания 42.2 МВт сут/кг U. Отчет ГНЦ РФ НИИАР О-4652. Дмитровград, 1997.
2. Кунгурцев И.А., Чесанов В.В., Кузьмин И.В., Лебедюк И.В. Исследование окисления образцов оболочки отработавшего твэла ВВЭР-1000 и необлученной оболочки из сплава Э-110 при температуре 1200°C. Отчет ГНЦ РФ НИИАР. Дмитровград, 1999.
3. В Росатоме освоено производство циркониевой губки для ядерного топлива // <http://atominfo.ru/> URL: <http://atominfo.ru/newsz04/a0139.htm> (дата обращения: 02.11.2021).
4. Горячев А.В., Косвинцев Ю.Ю., Леценко А.Ю. Особенности кинетики высокотемпературного окисления облученных оболочек ВВЭР. Журн. Физика и химия обработки материалов, 2009. № 2. С. 14–23.
5. Yegorova L., Lioutov K., Jouravkova N., Konobeev A., Smirnov V., Chesanov V., Goryachev A. Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions, NUREG/IA-0211, U.S. Nuclear Regulatory Commission, March 2005.
6. Solyany V.I., Bibilashvili Yu.K., Tonkov V.Yu. High Temperature Oxidation and Deformation of Zr-1%Nb Alloy of VVER Fuels, Proceedings OECD-NEA-CSNI/IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release in Off-Normal and Accident Condition. Riso/Denmark, 16–20 May 1983. P. 163.
7. Соколов Н.Б., Андреева-Андреевская Л.Н., Власов Ф.Ю., Карнов В.М., Нечаева О.А., Салатов А.В., Тонков В.Ю. Кинетики взаимодействия материалов активной зоны реактора типа ВВЭР. Рекомендации к использованию в рамках международной стандартной проблемы по эксперименту CORA-W2. Отчет № 8068. Всероссийский НИИ Неорганических Материалов им. акад. А.А. Бочвара. Москва, 1993.
8. Freska J., Konczos G., Maroti L., Matus L. Oxidation and Hydriding of Zr-1%Nb Alloys by Steam. Report KFKI-1995-17/G, 1995.
9. Vrtlikova V., Valach M., Molin M. Oxidation and Hydriding Properties of Zr-1%Nb cladding Materials in comparison with Zircalloys, Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behaviour, 4–8 October 1993.
10. Steinbruck M., Ver N., Große M. Oxidation of Advanced Zirconium Cladding Alloys in Steam at Temperatures in the Range of 600–1200°C. Oxid Met 2011 № 76. P. 215–232.
11. Cathcart J.V., Pawel R.E., McKee R.A., Druschel R.E., Yurek G.J., Campbell J.J., Jury S.H. Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies. ORNL/NUREG-17, 1977.
12. Leistikow S., Schanz G., Berg H.V., Aly A.E. Comprehensive presentation of Extended Zr-4/Steam Oxidation Results 600–1600°C. Proc.OECD-NEA-CSNI/IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release in Off-Normal and Accident Conditions, Riso Nat. Lab. Denmark, 1983.
13. Schanz G. Recommendations and Supporting information on the Choice of Zirconium Oxidation Models in Severe Accident Codes, FZKA 6827, SAM-COLOSS-P043, 2003.
14. Berdyshev A.V., Matveev L.V., Veshchunov M.S. Development of the data base for the kinetic model of the zircaloy 4/steam oxidation at high temperatures (1000°C ≤ T ≤ 1825°C). Препринт № IBRAE-97-05. М.: Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, 1997. С. 32.
15. Kiraly M., Kulacsy K., Hozzer Z., Perez-Fero E., Novotny T. High-temperature steam oxidation kinetics of the E110G cladding alloy. Journal of Nuclear Materials. 2016. № 475. P. 27–36.
16. Tomashchik D.Yu., Dolganov K.S., Kiselev A.E., Ryzhov N.I., Yudina T.A. Numerical Assessment of Parameter-Sf1 Test on Oxidation And Melting of Lwr Fuel Assembly under Top Flooding Conditions. Nuclear Engineering and Design. 1 December 2020. V. 369.
17. Leistikow S., Schanz G., Berg H.V. Kinetik und Morphologie der isothermen Dampf-Oxidation von Zircaloy 4 bei 700–1300°C. KfK 2587, 1987.
18. Dolganov K.S., Kiselev A.E., Ryzhov N.I., Filippov M.F., Chalyi R.V., Yudina T.A., Shevchenko S.A., Yashnikov D.A., Kozlova N.A. Evaluation of sokrat code possibility to model uranium-dioxide fuel dissolution by molten zirconium. Atomic Energy, 2018. V. 125. № 2.

**Qualification Analysis of Experimental Data for High-Temperature Oxidation
of Russian Zirconium Alloys in Steam**

I. S. Akhmedov^{a, *}, T. A. Yudina^a, D. Yu. Tomashchik^a, K. S. Dolganov^a, and M. F. Filippov^a

^a Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**e-mail: akhmedov_ilver@ibrae.ac.ru*

The paper presents the results of qualification analysis of experimental data on high-temperature oxidation of the Russian zirconium alloys in steam, which include an assessment of the consistency of measurement results in tests, and numerical modeling of experiments with SOCRAT-V1/V2 code. Conclusions are provided on the possibility of using the SSC RIAR experimental programs for validation of severe accident codes, and the applicability of the SOCRAT-V1/V2 code for prediction of the high-temperature oxidation of the Russian zirconium claddings of fuel rods.

Keywords: fuel rod cladding, zirconium, oxidation in steam, SOCRAT, qualification analysis