

МРНТИ 58.33.09; 58.33.19

<https://doi.org/10.26577/RCPH.2022.v81.i2.06>Ж.А. Заурбекова^{1*}, П.А. Блынский¹, Е.В. Чихрай¹, С.Қ. Әскербеков¹,А.У. Төлєнова¹, И.Е. Кєнжина^{1,2}, П.А. Бушнев³¹Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.²Satbayev University, Қазақстан, Алматы қ.³Зерттеу ортылығы «KazAlfaTech Ltd» Қазақстан, Алматы қ.

*email: zzha@physics.kz

SiC ҚАПТАМАСЫ БАР ЖТГР ГРАФИТИНІҢ СОЗЫЛМАЛЫ КОРРОЗИЯСЫ

Қазақстандық жоғары температуралы газбен салқындатылатын реакторды (ЖТГР) құру кезінде жақсартылған графиті және кремний карбиді (SiC) негізіндегі оның градиентті қорғаныс қаптамасы бар отынның әр түрі пайдаланылатын болады. Сондықтан, бұл жұмыстың мақсаты 1200K температурада және гелийдегі 200-250 кПа қысымындағы реактор графитінің және оның SiC қаптамасының ұзақ мерзімді жоғары температуралық коррозиясының жылдамдығы мен ерекшеліктерін су мен оттегінің қоспасына жақын концентрацияда, ЖТГР қалыпты жұмыс кезінде анықтау; жұмыс қоспасын берудің конвекциялық әдісімен коррозияға қарсы тәжірибенің сандық үлгісін жасау. Нәтижесінде, әрқайсысы 30 күнге созылатын төрт тізбекті сынақ кезеңі (коррозияның жалпы ұзақтығы 120 күн), таза графит үлгілерінің (SiC қаптамасы жоқ) әр өндірушіге байланысты 1,8%-дан 10,4%-ға дейін салмақ жоғалтуы байқалды. Жалпы, қорғалмаған графиттің коррозиясының орташа жылдамдығы әдебиеттегі деректерге сәйкес келеді. Графиттердің үстіне SiC қаптамасын қолданған үлгілердің коррозия жылдамдығы 100 - 500 есеге азаяды. Жасалған модель тәжірибе барысында ЖТГР графитінің жоғары температуралық коррозия процестерін де, қондырғының барлық көлемі бойынша барлық газ компоненттерінің масса алмасуының динамикасын да сипаттауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: ЖТГР, графит, SiC қаптамасы, коррозия

Zh.A. Zaurbekova^{1*}, P.A. Blynskiy¹, Ye.V. Chikhray¹, S.K. Askerbekov¹,A.U. Tolonova¹, I.Ye. Kenzhina^{1,2}, P.A. Bushnev³¹Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty²Satbayev University, Kazakhstan, Almaty³Research center «KazAlfaTech Ltd», Kazakhstan, Almaty

*email: zzha@physics.kz

Long-term corrosion of HTGR graphite with SiC coating

When creating a Kazakhstani high-temperature gas-cooled reactor (HTGR), a type of fuel with improved graphite and its gradient protective coating based on silicon carbide (SiC) will be used.

So, the purpose of this work is determination the rate and features of the long-term high-temperature corrosion of reactor graphite and its SiC coating at a temperature of 1200K and a pressure of 200-250 kPa in helium with an admixture of water and oxygen in concentrations close to the normal operation of an HTGR; development a numerical model of a corrosion experiment with the convection method of supplying the working mixture. As a result, four successive test stages lasting 30 days each (the total duration of corrosion was 120 days), the weight loss of pure graphite samples (without SiC coating) range from 1.8% to 10.4%, depending on the manufacturer. In general, the average corrosion rate of unprotected graphite corresponds to the literature data. The use of a SiC coating over graphites reduces the corrosion rate of samples by a factor of 100-500. The developed model made it possible to describe both the high-temperature corrosion processes of HTGR graphite and the dynamics of the mass transfer of all gas components throughout the entire volume of the installation during the experiment.

Keywords: HTGR, graphite, SiC coating, corrosion

Ж.А. Заурбекова^{1*}, П.А. Блынский¹, Е.В. Чихрай¹, С.К. Аскербек¹,
А.У. Толенова¹, И.Е. Кенжина^{1,2}, П.А. Бушнев³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

³Исследовательский центр «KazAlfaTech Ltd», Казахстан, г. Алматы

*email: zzha@physics.kz

Долговременная коррозия графита ВТГР с SiC покрытием

При создании казахстанского высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) будет использоваться разновидность топлива с улучшенным графитом и его градиентным защитным покрытием на основе карбида кремния (SiC). Поэтому, целью данной работы является определение скорости и особенности протекания длительной высокотемпературной коррозии реакторного графита и его SiC-покрытия при температуре 1200 К и давлении 200-250 кПа в гелии с примесью воды и кислорода в концентрациях, близких к нормальной работе ВТГР; разработка численной модели коррозионного эксперимента при конвекционном способе подачи рабочей смеси. В результате четыре последовательных этапов испытаний длительностью 30 дней каждый (общая длительность коррозии составила 120 дней) потери массы образцов чистого графита (без SiC-покрытия) составляют от 1,8 % до 10,4 % в зависимости от производителя. В целом средняя скорость коррозии незащищенного графита соответствует литературным данным. Применение SiC-покрытия поверх графитов снижает скорость коррозии образцов в 100-500 раз. Разработанная модель позволила описать как высокотемпературные процессы коррозии графита ВТГР так и динамику массопереноса всех газовых компонентов по всему объему установки за время эксперимента.

Ключевые слова: ВТГР, графит, SiC покрытие, коррозия

Кіріспе

Көміртектің энергияға көшудің жаһандық трендінде, әсіресе жылдам нейтронды реакторлар, сұйық металл реакторлары және жоғары температуралы газбен салқындатылған реакторлар (ЖТГР) сияқты тұжырымдамаларды дамытудағы жетістіктерді ескере отырып, атом энергетикасы әлі де маңызды сала болып табылады.

ЖТГР-ларда графит негізгі құрамдас материалдардың бірі болып есептелетін отынды пайдаланады. Отын элементтері графит пен кремний карбидінің (SiC) қабықшаларынан тұратын көп қабатты құрылымы бар шар тәрізді түрде (диаметрі ~1 мм) болады, оның ортасында уран диоксиді немесе карбид өзегі орналасқан [1, 2].

Коррозия процестерін, ЖТГР отынының графит негізінде, сонымен қатар SiC қаптамасында зерттеу реактордың қауіпсіз жұмысын негіздеу үшін маңызды міндет болып табылады. Сонымен қатар, қалыпты, бірақ ұзақ мерзімді жұмыс кезінде графит + SiC құрылымының деградация дәрежесін бағалау өте маңызды, өйткені кейбір мәліметтерге сәйкес [3] мұндай деградацияның механизмдері мен динамикасы сутегінің рөліне байланысты, коррозия өнімі ретінде айтарлықтай ерекшеленуі

мүмкін. Жұмыс температурасы мен қысымы жағдайында су буының саңылаулары мен жарықтарындағы графитпен және/немесе SiC-пен реакциялары кезінде пайда болатын сутегі беткі қабатына шығуға үлгермей, химиялық әрекеттесудің келесі процестеріне әсер етеді.

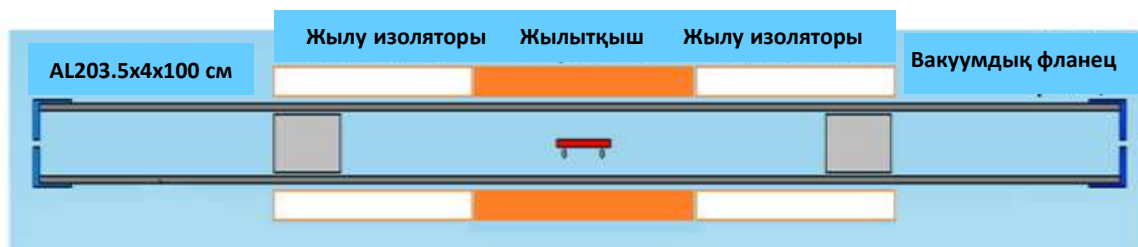
Материалдар мен әдістер

Ұзақ мерзімді коррозияға сынаққа арналған үлгілер Toyo Tenso, Tokai Carbon, IBIDEN және Nippon Techno-Carbon компанияларының Жапония атом энергиясы агенттігінің көмегімен жеткізілді. Тәжірибеде ұсақ түйіршікті IG-110 графитінің: әр өндірушіден бір қапталмаған графит үлгісі және SiC қаптамасы бар (қалыңдығы 100-150 мкм) 8 үлгісі зерттелді. Сәйкестендіру үшін үлгілер (A, B, C және D) ұзындығы бойынша аздап ерекшеленеді. SiC қаптамасы метилтрихлоросилан CH_3SiCl_3 пиролизі арқылы графитке қойылады [4]. Рентгендік фазалық талдау нәтижелері бойынша алынған қаптамасының құрылымы F43m (216) ғарыш тобының текше торы бар кремний карбидінің β -фазасына (3C-SiC) сәйкес келеді [5]. Үлгі өлшемдері $4 \times 4 \times (45-50)$ мм болатын параллелепипедтің пішініне ие болды.

Реакторлық графиттер үлгілерінің ұзақ мерзімді коррозияға сынақтары химиялық активті

газдардың реактор материалдарымен әрекеттесуін зерттеу үшін бұрын жасалған қондырғыда [5] жүргізілді, сонымен қатар бұл қондырғы ұзақ мерзімді сынақ үшін жаңартылды.

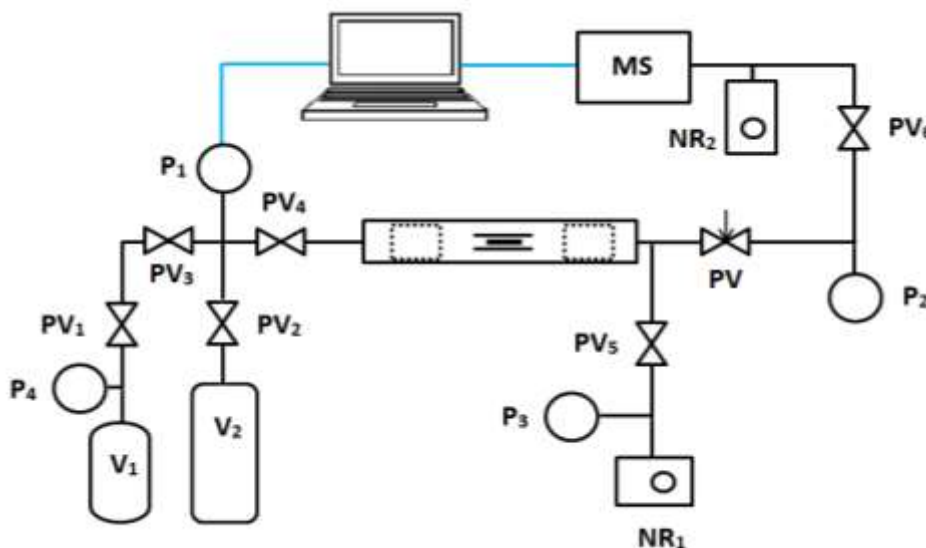
1-суретте пештің жұмыс камерасының бойлық қимасы мен өлшемдері, ал 2 және 3-суреттерде коррозияға қарсы қондырғының құрылымдық сұлбасы мен сыртқы түрі көрсетілген.



1-сурет – Коррозияға қарсы қондырғының жұмыс камерасының элементтерінің схемасы

Тәжірибе жүргізу үшін қыздыру аймағында 140 кПа артық қысымда (1200 К температурадағы қызу аймағында) белгіленген су мөлшері 0,1%-дан аспайтын жұмыс ортасы ретінде гелий қолданылады. Гелийдегі қоспалардың құрамы су буының 150 Па дейін парциалды қысымына және оттегінің 1-2 Паскалына сәйкес келеді. Ұзақ мерзімді тотығу тәжірибесін жүргізу үшін сыртқы суық шығыс-көзінен пештің ыстық аймағына гелий-бу қоспасын берудің конвекциялық әдісі қолданылады. Осы мақсатта төмен қысымды жұмыс қоспасының шығыс-көзі ретінде тәжірибенің газ-вакуумдық жүйесіне сыртқы

үлкен сыйымдылықты гелий цистернасы (40 литрлік қабылдағыш цилиндр) енгізілді. Алдын ала жүргізілген тәжірибелер мен сандық модельдеулердің нәтижелері көрсеткендей, гелийдің бірлескен конвекциялық-диффузиялық ысымалдануы шамамен 800 К температура айырмашылығы бар (пеште 1200 К және сыртқы қабылдағыш температурасында 300 К) екі аймақ арасында, эксперименттің бір кезеңіндегі 720 сағат (30 күн) ішінде бірнеше Па деңгейінде үлгілердің қыздыру аймағындағы су буының қысымын ұстап тұру үшін жеткілікті.



PV – механикалық ағытқыш; PV₁-PV₆ – вакуумдық клапан; P₁-P₄ – қысым датчигі; V₁ – гелий шары; V₂ – қабылдағыш (жұмыс қоспасы); NR₁, NR₂ – турбомолекулярлық сорғы; MS – масс-спектрометр

2-сурет – Коррозияны орнатудың құрылымдық схемасы [5]



3-сурет – Қоррозияға қарсы қондырғының сыртқы түрі

Үлгілерді коррозия камерасының ортасына орналастырады, содан кейін жүйе 0,01 торр қысымға дейін сорылады. Камера сорылғаннан кейін PV₄, PV₅ клапандары жабылады және гелий PV₁, PV₃ клапандарының көмегімен V₁ цилиндрінен V₂ қабылдағышқа құйылады. Осыдан кейін PV₁ және PV₃ клапандары жабылады және PV₄ клапанының көмегімен 130-140 кПа қысым деңгейіндегі газ қоспасы коррозия камерасына беріледі. Содан кейін коррозия камерасын қыздыру басталады (10 К/мин жылдамдықпен) және температура 1200 К-ге жеткенде термиялық тұрақтандыру режимі қосылады. Сынақ 4 кезеңге бөлінінеді, олардың әрқайсысы 30 күнге созылады. Әрбір кезең аяқталғаннан кейін үлгілер алынып өлшенеді.

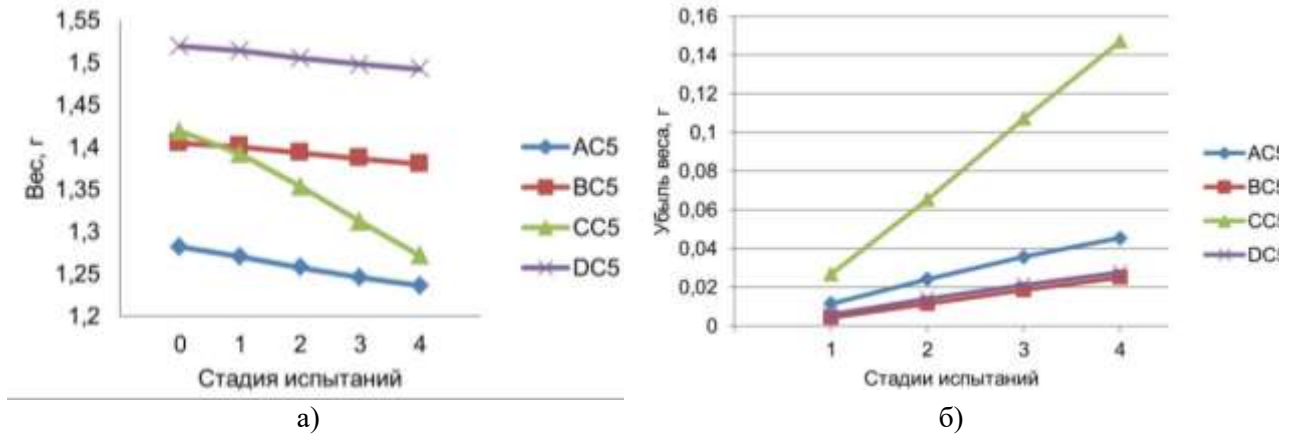
Тәжірибелер кезінде газдың құрамын периодты түрде масс-спектрометр арқылы жазып отырады. Ол үшін масс-спектрометрі бар камераға механикалық ағытқыш PV арқылы бақыланатын ағын бақыланады.

Нәтижелер мен талқылау

Сынақтың төрт кезеңінің соңында графит үлгілерінің (SiC қаптамасы жоқ үлгілер) салмағының өзгеруінің толық бейнесі 1-кестеде және 4-суретте көрсетілген. Сол сияқты SiC қаптамасы бар үлгілердің салмағындағы өзгерістер сынақтың 4 кезеңіндегі тестілеу нәтижелері 2-кестеде және 5-суретте көрсетілген.

1-кесте – Коррозияға сынақтың 4 кезеңіндегі графит үлгілерінің салмағы (қателігі ±0,00001 г)

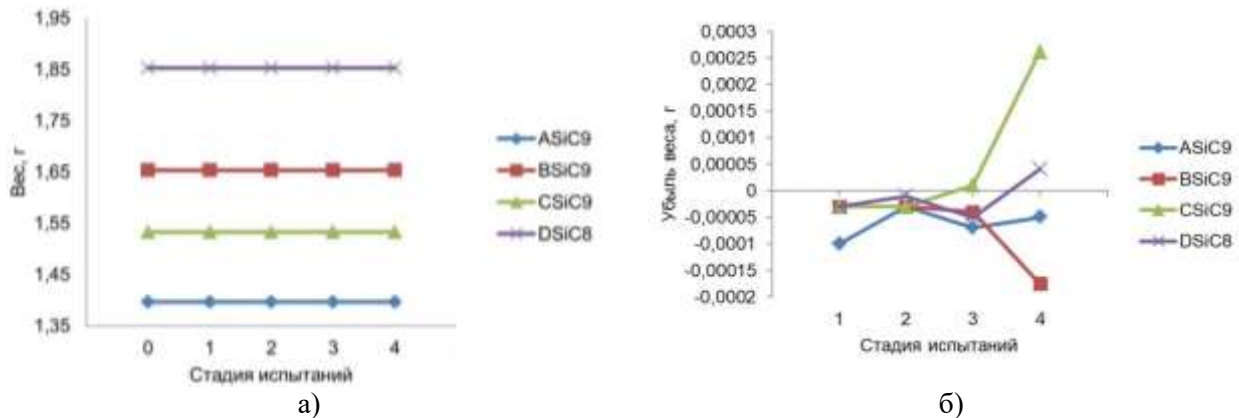
Кезең	AC5, г	BC5, г	CC5, г	DC5, г
0 (бастапқы)	1,28156	1,40491	1,41867	1,51962
1	1,27014	1,40053	1,39187	1,51373
2	1,25732	1,39342	1,35343	1,50553
3	1,24591	1,38640	1,31159	1,49793
4	1,23618	1,37975	1,27156	1,49193



4-сурет – Сынақтың төрт кезеңі ішінде графит үлгілерінің салмағы (а) және салмағының жоғалуы (б)

2-кесте – Коррозияға сынақтың 4 кезеңіндегі SiC үлгілерінің салмағы (қателігі $\pm 0,00001$ г)

Кезең	ASiC9, г	BSiC9, г	CSiC9, г	DSiC8, г
0 (бастапқы салмақ)	1,39640	1,65283	1,53307	1,85337
1	1,39650	1,65286	1,53310	1,85340
2	1,39643	1,65286	1,53309	1,85338
3	1,39646	1,65286	1,53306	1,85342
4	1,39645	1,65301	1,53281	1,85333



5-сурет – Сынақтың төрт сатысы кезінде SiC қаптамасы бар үлгілердің салмағы (а) және салмағының жоғалуы (б)

1-кестеден және 4-суреттен көрініп тұрғандай, графиттің салмақ жоғалту процесі әр үлгі үшін әртүрлі жылдамдықта дамыған, бірақ әрқашан толық дерлік сызықты, бұл орташа коррозия жылдамдығын есептеуге мүмкіндік береді (120 күннен астам сынақ үшін). Зерттеудің 4 кезеңінен (120 күн) кейін графит үлгілерінің (AC5, BC5, CC5 және DC5) салмағының жоғалуы (коррозиясы) айтарлықтай үлкен (CC5 үлгісі үшін бастапқы салмақтың 10%-нан астамына жетеді). Сонымен қатар, С өндірушісінің графиті

коррозияға көбірек ұшырайды деп біржақты қорытынды жасауға болады. D және B графиттері су буының әсеріне және 1200 К температураға (салмақ жоғалту шамамен 2%) ең төзімді болып шықты. Графит А екінші орында (салмақ жоғалту 3,5%).

3-кестеде 1200 К температура үшін төрт графит үлгісінің орташа коррозия жылдамдығының мәндері көрсетілген, үлгі салмағына, көлеміне және бетінің ауданына нормаланған.

3-кесте – Графит үлгілерінің параметрлері және су буы бар гелийде 1200 К температурада 120 күн ішіндегі олардың коррозия жылдамдығы

Параметр	AC5 үлгісі	BC5 үлгісі	CC5 үлгісі	DC5 үлгісі
Көлемі, м ³	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$
Бетінің ауданы, м ²	$7,52 \cdot 10^{-4}$	$7,92 \cdot 10^{-4}$	$8,32 \cdot 10^{-4}$	$8,72 \cdot 10^{-4}$
Салмақ жоғалту, %	3,54	1,79	10,37	1,82
Салмақ жоғалту, моль	$3,781 \cdot 10^{-3}$	$2,097 \cdot 10^{-3}$	$1,226 \cdot 10^{-2}$	$2,308 \cdot 10^{-3}$
Бір грамм салмақтағы коррозия жылдамдығы, г/(г·сағ)	$1,229 \cdot 10^{-5}$	$6,219 \cdot 10^{-6}$	$3,601 \cdot 10^{-5}$	$6,327 \cdot 10^{-6}$
Бір грамм салмақтағы коррозия жылдамдығы, г/(г·с)	$3,415 \cdot 10^{-9}$	$1,728 \cdot 10^{-9}$	$1,000 \cdot 10^{-8}$	$1,757 \cdot 10^{-9}$
Коррозия жылдамдығы, моль/(м ³ ·с)	$5,066 \cdot 10^{-4}$	$2,661 \cdot 10^{-4}$	$1,478 \cdot 10^{-3}$	$2,650 \cdot 10^{-4}$

5-суреттен көрініп тұрғандай, SiC қаптамасы бар үлгілердің (ASiC9, BSiC9, CSiC9 және DSiC8) салмағының өзгеруінің көріністері әлсіз және көп бағытты. CSiC9 үлгісін қоспағанда (үлгінің негізі C сортты графит болып табылады), мәндердің көпшілігі өлшеу қателігінің шегінде (төрт сынақ кезеңі үшін алынған барлық деректерді статистикалық талдау нәтижелері бойынша салмақ өлшеулерінің ең үлкен абсолютті қателігі $\pm 2,5 \cdot 10^{-5}$ г аспайды, ал сенімділік интервалы $\pm 1,0 \cdot 10^{-5}$ г). Сынақтың үшінші және әсіресе соңғы, төртінші кезеңінен кейін бұл үлгінің салыстырмалы түрде айтарлықтай салмақ жоғалтуының себебі SiC қаптамасының негізгі және/немесе жергілікті жарықтардың пайда болуы мүмкін деп болжанды. Дегенмен, визуалды микроскопиялық талдау және үлгілердің көлденең қыртыстарын коррозиядан кейінгі талдау барысында бұл гипотеза расталмады.

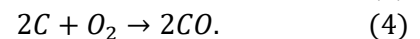
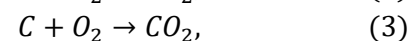
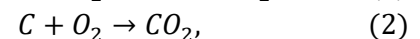
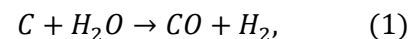
1200 К температурадағы су буы бар гелийдегі SiC қапталған реактор графиттерінің төрт сортының төмен химиялық белсенділігі бойынша алынған нәтиже маңызды болғанымен, қаптамасының эволюциясын болжайтын модельді әзірлеу үшін негіз бола алмайды, мысалы, температура жағдайларында. Әлбетте, бұл үшін мұндай үлгілердің ұқсас сынақтары 1300–1400 К-де жүргізілуі керек. Екінші жағынан, қорғалмаған графиттердің коррозиясы туралы алынған деректер соңғы элементтер әдісімен сандық модельді құру үшін де өте қолайлы.

Оны құру үшін ламинарлы гелий ағыны үшін Навье-Стокс теңдеуімен және теңдеулер жиынтығымен үйлесімдегі жылу өткізгіштік пен жылу сәулеленуін ескере отырып, гелий тасымалдаушы газдағы химиялық белсенді қоспалардың тасымалдануын және олардың графит (көміртек) бетімен химиялық реакцияларының жылдамдығын сипаттайтын

жылу алмасудың негізгі теңдеулерінің аналитикалық жүйесі пайдаланылды (су буы, оттегі, сутегі, CO, CO₂).

6-суреттен көрініп тұрғандай, модельденуші ортаның 3D геометриясы үш негізгі аймақтан тұрады: онда орналасқан зерттелетін төрт графит үлгісі бар жоғары температуралық реакция аймағы (пеш, көлемі шамамен литр); жұмыс қоспасы бар 40 литрлік қабылдағыш цилиндр (гелий + су буы + оттегі іздері) және барлық тәжірибе кезінде пешті қабылдағышпен байланыстыратын ішкі диаметрі 10 мм болатын қосқыш түтік. Еске сала кететін жәйт, үлгілер 1200 К температурада, қабылдағыш бөлме температурасында (300 К), ал жалғастырғыш түтік 400 К температурада.

1200 К реактор графиттерінің коррозиясын сипаттау үшін, біздің ойымызша және бірқатар реактор графиттерін зерттеушілер [6-11] пікірінше, төрт негізгі реакцияны ескеру жеткілікті:

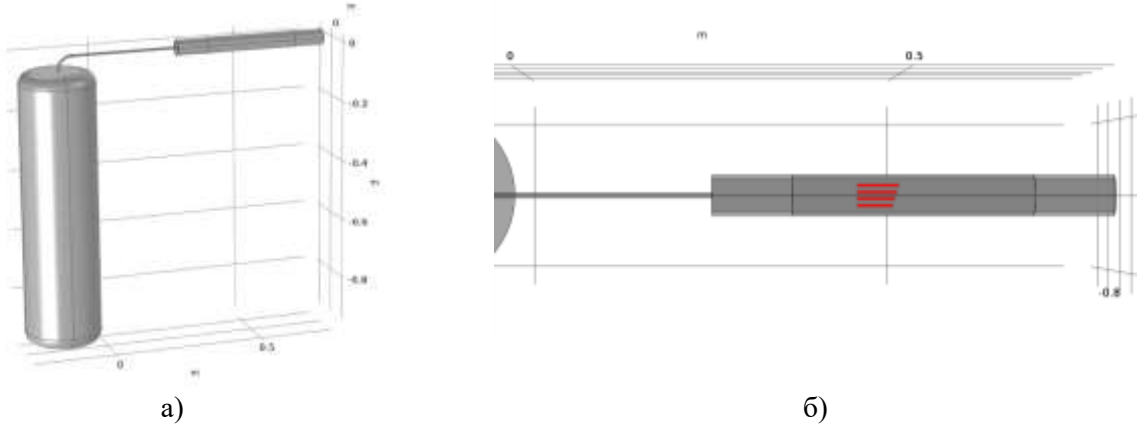


Осылайша, жылу-масса алмасу теңдеулер жүйесіне тасымалдауды (диффузия және конвекция) және (1)-(4) реакцияларының бес химиялық компоненттерінің C_i гелий ағынындағы R_i түзілу/жоғалту реакцияларының жылдамдығын сипаттайтын тағы бесінші теңдеу қосылады. Сонымен бұл теңдеу мына түрге келеді:

$$R_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i, \quad (5)$$

$$i = 1 \dots 5,$$

мұндағы C_i – H₂O, O₂, CO, CO₂, H₂, моль/м³ газ компоненттерінің бірінің концентрациясы; D_i – гелийдегі C_i газ компонентінің диффузиялық коэффициенттері, м²/с.



6-сурет – Модель аймағының жалпы көрінісі (а) және сынақ үлгілерінің пештегі қыздыру аймағындағы орналасуы (жоғарғы көрініс) (б)

(1)-(4) реакциялар графит бетінде жүретін гетерогенді каталикалық емес реакциялар болып табылады және біздің жағдайда сорбциялық-десорбциялық механизммен сипатталады, бұл кезде газ молекуласы бос адсорбция орталығына (көміртек атомы) адсорбцияланады деп болжанады, (1)-(4) жиынынан реакция жүреді, оның өнімдері бірден гелийге десорбцияланады. C_{surf} графит бетіндегі адсорбция учаскелерінің концентрациясы тұрақты болып қалады. Сонымен, реакциялардың активтену энергияларына Аррениус тәуелділіктерін ескере отырып, реакциялардың жылдамдығы (1)-(3) келесідей болады:

$$R_i = kr_i \cdot C_{surf} \cdot C_i, \quad (6)$$

$$kr_i = Ar_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad (7)$$

мұндағы kr_i – реакция жылдамдығының коэффициенті, $m^3/(mоль \cdot c)$; C_{surf} – графит бетіндегі адсорбциялық жерлердің концентрациясы, $mоль/m^2$; Ar_i – реакция жылдамдығының

тұрақтысы, $m^3/(mоль \cdot c)$; T – температура, К; E_i – реакцияның активтену энергиясы, $кДж/(mоль \cdot К)$; R – газ тұрақтысы, $8,314 Дж/(mоль \cdot К)$.

Екінші дәрежелі реакция үшін (4)

$$R_4 = kr_4 \cdot C_{surf}^2 \cdot C_{O_2}, \quad (8)$$

мұндағы kr_4 – реакция жылдамдығының коэффициенті, $m^5/(mоль^2 \cdot c)$.

Сипатталған модельмен жұмыс істегенде нөлдік жуықтау ретінде қолданылатын (1)-(4) Ar_i , E_i , реакцияларының параметрлері графит коррозиясына арналған әртүрлі әдебиет көздерінен алынды [12-16]. Модельдеу нәтижелерін эксперименттік мәндерге сәйкестендіру барысында кішірек «үлгі-эксперимент» сәйкессіздігін қамтамасыз ету үшін кейбір параметрлер (негізінен Ar_i) өзгертілді.

Гелийдегі C_i компонентінің D_i диффузиялық коэффициенттері идеал газдар қоспасының жартылай эмпирикалық формуласымен [17, 18] молекулалық соқтығыстардың интегралын Ленард-Джонс әрекеттесу потенциалы арқылы жуықтап анықтады:

$$D_i = 2.6628 \cdot 10^{-22} \frac{\sqrt{T^3(M_i + M_{He})/(2000 \cdot M_i M_{He})}}{\rho \sigma_i \sigma_{He}} \times \left(\frac{1.06036}{\left(\frac{T}{\varepsilon_k}\right)^{0.1561}} + \frac{0.193}{e^{(0.47635 \cdot \frac{T}{\varepsilon_k})}} + \frac{1.03587}{e^{(1.52996 \cdot \frac{T}{\varepsilon_k})}} + \frac{1.76474}{e^{(3.89411 \cdot \frac{T}{\varepsilon_k})}} \right)^{-1}. \quad (9)$$

$$\varepsilon_k = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{k_b} \cdot \frac{\varepsilon_{He}}{k_b}}, \quad (10)$$

мұндағы M_i , M_{He} сәйкесінше C_i және гелий компоненттерінің молярлық массалары; σ –

Ленард-Джонс әрекеттесу потенциалының сипаттамалық ұзындығы, Å ; ε/k_b – оның энергетикалық минимумы, К. Барлық C_i компоненттері үшін σ_i және ε_i/k_b мәндері 4-кестеде келтірілген.

4-кесте – Қоспа компоненттері үшін Ленард-Джонс потенциалды параметрлері [19]

	Газ					
	He	H ₂ O	O ₂	CO	CO ₂	H ₂
$\sigma_i, 10^{-10}, \text{м}$	2,827	2,640	3,467	3,690	3,491	2,827
$\varepsilon_i/k_b, \text{К}$	59,7	809,1	106,7	91,7	195,2	59,7

(1) реакциясының R_1 жылдамдық коэффициентіне келетін болсақ, бұл реакцияның кинетикасы кеуекті реактор графитінде тотығу ингибиторы қызметін атқаратын сутектің парциалды қысымына тәуелді екендігі классикалық жұмыстан [20] белгілі. Біз [7, 8, 16] ұсынылған өрнекті қолдандық, бұл 3-1200 Па және сутегінің 300 Па дейінгі судың парциалды қысымында 1073-1373 К температура диапазонында (1) реакция жылдамдығын болжауға мүмкіндік береді. Осыған сәйкес

$$kr_1(P_{H_2O}, P_{H_2}, T) = \frac{k_1 P_{H_2O}^m}{1 + k_2 P_{H_2}^{0.5} + k_3 P_{H_2O}^m}, \quad (11)$$

мұндағы m – графиттің берілген маркасы үшін сумен реакцияның жартылай эмпирикалық өлшемсіз дәрежесі.

Модельде IG-110 графиті үшін k_1 , ($\text{Па}^{-m} \cdot \text{с}^{-1}$), k_2 , ($\text{Па}^{-0.5}$), k_3 , (Па^{-m}) және m (өлшемсіз) келесі мәндері пайдаланылды [16]:

$$k_1 = 7,6 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{71000}{RT}\right), \quad (12)$$

$$k_2 = 1,9 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{40000}{RT}\right), \quad (13)$$

$$k_3 = 6,1 \cdot 10^{-18} \cdot \exp\left(\frac{374000}{RT}\right), \quad (14)$$

$$m = 1,5 / (1 + \exp\left(\frac{1327 - T}{34,2}\right)). \quad (15)$$

Гелийдің термофизикалық параметрлері [19]-дан алынған. Модельде гелий идеалды сығылмайтын газ ретінде сипатталған және су буының, сутегінің, көміртегі оксиді мен көмірқышқыл газының қоспалары оның термофизикалық параметрлеріне әсер етпейді. Жылу мәселесінде графит үлгілері тығыздық және жылу өткізгіштіктің типтік параметрлерімен сипатталған. Бұл жағдайда үлгілердің маңызды параметрлері олардың өлшемдері және (1)-(4) реакцияларының параметрлерімен белгіленетін химиялық қасиеттері болып табылады. Әрбір үлгі 3-кестеге сәйкес жеке реакция жылдамдығымен сипатталады, яғни С үлгісінде коррозияның

максималды жылдамдығы (1,0), А үлгісі (0,34), В және D үлгілері (0,18) мәндеріне ие.

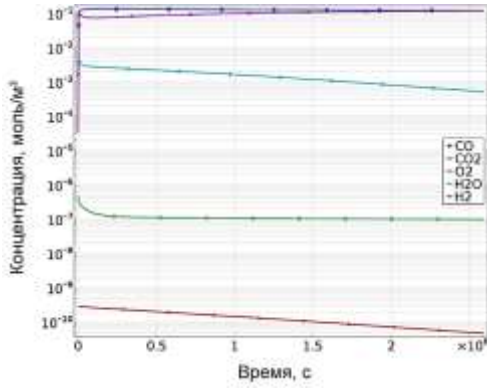
Жұмыс қоспасы – 220-250 кПа қысымдағы су буы мен оттегі қоспасы бар гелий қоспасы толтырылады және реагенттер мен реакция өнімдерін тасымалдай отырып, конвекциялық-диффузиялық жолмен ламинарлы ағынмен үш аймақта (пеш, түтік, қабылдағыш) еркін айналады. Бастапқы сәтте қоспаның құрамында су буының (концентрациясы $12 \cdot 10^{-2}$ моль/м³) және суда еріген оттегінің (концентрациясы $5 \cdot 10^{-4}$ моль/м³) қоспасы бар гелий бар. Су мен оттегінің графит көміртегімен әрекеттесу процесінде жұмыс қоспасы реакция өнімдерімен толтырылады: сутегі, көміртегі оксиді және көмірқышқыл газы. Бастапқы сәтте ағын жоқ (газ қозғалмайды). Ауырлық күші тігінен (қабылдағыш цилиндр бойымен) бағытталған.

Модельді есептеу үшін біз Visual-CFD графикалық интерфейсі бар тегін OpenFOAM® v.2006 пакеті [21] мен rhoReactingFoam (тасымалдау және химиялық реакциялар уақытында), chtMultiRegionFoam (қатты және қозғалатын денеде жылу тасымалдайтын конвекциялық газ ағыны) ерітінділерін қолдандық. Біраз бейімделгеннен кейін үлгіні ANSYS Fluent, Siemens Star CCM+ және т.б. сияқты жетілдірілген платформаларда да енгізуге болады.

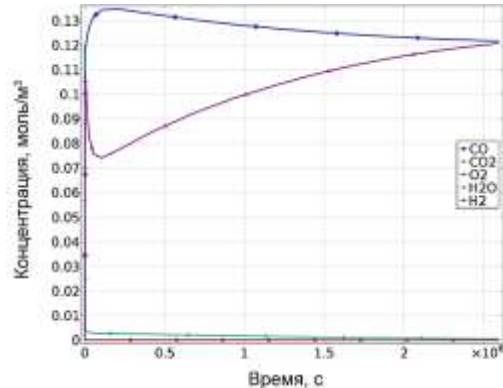
Есептеу уақыт режимінде (өтпелі режим) 720 сағ (тәжірибенің бір кезеңінің ұзақтығының 30 күні) процестің ұзақтығы 1 сағ уақыт қадамымен жүргізілді. Итеративті есептеулер барысында параметрлер (1)-(4) реакциялардың екі шарты орындалатындай өзгертілді: 1) бір кезеңде (720 сағ) үлгіде алынған көміртегі (яғни CO + CO₂) бар түзілген коррозия өнімдерінің мөлшері сынақтар үлгілердің эксперименталды өлшенген салмақ жоғалтуына тең болады; 2) CO концентрациясының (ең алдымен) өзгерулерінің есептелген қисықтары және сынақ фазасындағы H₂ массанализатормен өлшенген эксперимент нүктелерін мүмкіндігінше жақсы сипатады. 7-9-суреттер оңтайлы реакция жылдамдығында (1)-(4) бес химиялық компоненттің концентрациясы мен мөлшерін өзгерту үшін есептелген қисықтарды көрсетеді. Тәжірибелік мәліметтерге сәйкес (3 кестені қараңыз) коррозия тәжірибесінің

бір кезеңінде графиттің жоғалуы 0,05 г (0,0045 моль), бұл 8-суретте көрсетілген бөлінген CO (0,0043 моль) немесе H₂ (0,0047 моль) мөлшеріне (орнату көлемінен интегралды) әбден сәйкес келеді. 9-суреттен көрініп тұрғандай, жалпы алғанда CO және H₂ құрамының есептелген динамикасы қыздыру аймағынан газ үлгілерін

мерзімдік массалық талдау барысында алынған нүктелерге сәйкес келеді. Қыздыру аймағындағы газ құрамын талдау 5 күнде бір рет жүргізілетінін еске сала кетейік. Коррозия тәжірибесін оңтайлы сипаттайтын реакция параметрлерінің қорытынды жинағы (1)-(4) 5-кестеде көрсетілген.

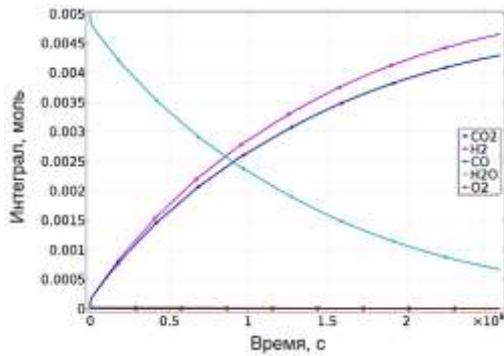


а)

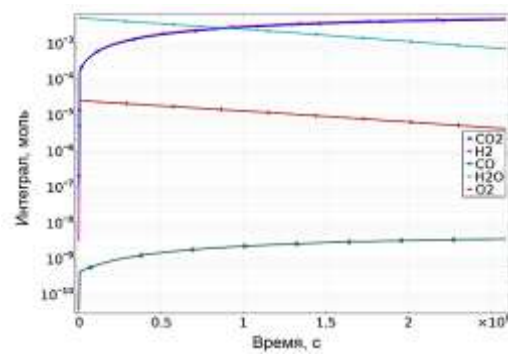


б)

7-сурет – Сызықтық (а) және логарифмдік (б) шкалаларда 30 күн (модель) ішінде T = 1200 K кезінде коррозия тәжірибесі кезінде графит үлгілері аймағындағы газ құрамының өзгеруі

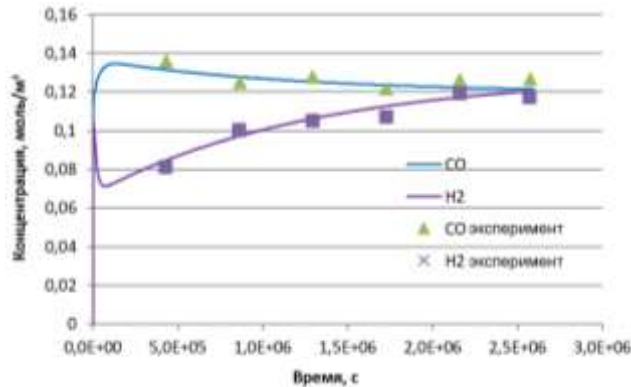


а)



б)

8-сурет – Сызықтық (а) және логарифмдік (б) шкалаларда 30 күн бойы 1200 K коррозияға қарсы тәжірибе кезінде (модель) орнату көлеміндегі газтәрізді орта компоненттерінің санының өзгеруі



9-сурет – 30 күнге созылатын T = 1200 K коррозия тәжірибесі кезінде графит үлгілерінің орналасу аймағында CO және H₂ концентрациясы (үлгі және тәжірибе)

Осылайша, алынған коррозия қондырғысының моделі және (1)-(4) реакцияларының параметрлері 1200 К температурадағы графит үлгілерімен нақты тәжірибені толықтай сипаттайды деп болжауға болады. Тәжірибе бір бекітілген температурада жүргізілгендіктен, қазіргі уақытта басқа температуралардағы реакция жылдамдығының өрнектерінің сәйкестігін қосымша тәжірибелерсіз

тексеру мүмкін емес. Дегенмен, реакциялардың белсендіру энергиясы әдеби көздердің мәндерімен сәйкес келетінін ескере отырып, белгілі бір сенімділік дәрежесі бар шағын температура диапазонында (1100-1300 К) осы үлгіні сол модельдер үшін күтілетін салмақ жоғалтуды болжау үшін пайдалануға болады деп болжауға болады.

5-кесте – Графит коррозиясының моделіндегі оңтайлы реакция параметрлері

Реакция	Реакция жылдамдығының коэффициенті, кг	Әдеби-көздер
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\frac{k_1 P_{H_2O}^m}{1 + k_2 P_{H_2}^{0.5} + k_3 P_{H_2O}^m}$, М ³ /(с·моль), мұндағы k_1, k_2, k_3 , (12)-(15) көрселілген	[7,16]
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-45000}{RT}\right)$, М ³ /(с·моль)	[14,15]
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-245000}{RT}\right)$, М ³ /(с·моль)	[12]
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	$9 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-209000}{RT}\right)$, М ⁵ /(с·моль ²)	-

Орнатылған көлеміндегі (45 л) реагенттер мен коррозия өнімдерінің мөлшерінің өзгеруі 1100 К температура үшін жоғарыда сипатталған модельді қолдану арқылы есептелді (бұл жағдайда модельдің бастапқы шарттары мен басқа шекаралық шарттары өзгерген жоқ). Тәжірибе температурасының 100 К-ге төмендеуі коррозия жылдамдығының шамамен үш есе төмендеуіне әкелді, бұл әбден қисынды көрінеді және IG-110 графитінің тәжірибелік деректеріне сәйкес келеді [16]. 1300 К температураға ұқсас есептеулер түзілген өнім мөлшерінің күтілетін өсімін бермеді, өйткені қабылдағыштағы су буының берілуі тез «аяқталды» және коррозия процесі «тоқтады». Яғни 1300 К-де салмақ жоғалтудың ұқсас өсуін қаптамасыз ету үшін гелийдегі судың концентрациясын арттыру немесе камерадағы графит мөлшерін азайту қажет болады.

Қорытынды

- ЖТГР реакторының графитін ұзақ мерзімді сынақтың төрт кезеңі жүргізілді, оның барысында үлгілер ЖТГР қалыпты жұмысына сәйкес келетін гелий және қалдық газдар атмосферасында 1200 К температурада 120 күн бойы ұсталынып тұрды;

- сынақтың жалпы ұзақтығының соңғы 120 күнінде таза графит үлгілерінің (SiC қаптамасы жоқ) салмақ жоғалтуы үлгіні өндірушіге байланысты 1,8%-дан 10,4%-ға дейін ауытқиды. Өндіруші C графиті ЖТГР ортасында коррозияға ең сезімтал, ал A, B және D графиттері әлдеқайда

баяу коррозияға ұшырайды (сәйкесінше 3 және 5 есе);

- A-D графиттерінің үстіне SiC қаптамасын пайдалану үлгінің коррозия жылдамдығын салмақ жоғалту/арту қолжетімді таразылармен жеткілікті сенімді түрде тіркелмейтіндей дәрежеде төмендетеді. Дөрекі бағалаулар бойынша коррозия жылдамдығы 100-500 есе төмендейді;

- жобадан жасалған модель төмен қысымды қалдық активті газдар (су буы, оттегі, сутегі және т.б.) болған кезде инертті тасымалдаушы газы бар ыдыстардағы ЖТГР материалдарын бұзудың жоғары температуралық коррозия процестерін сипаттауға мүмкіндік береді;

- модельдеу нәтижелері мен эксперименттік деректер арасындағы жақсы сәйкестік жұмыста қолданылатын модельдеу тәсілдері құрамында графиті бар нақты реакторлық қондырғылардағы, әсіресе ЖТГР реакторларындағы коррозия процестерін сипаттайтын күрделі модельдер үшін негіз бола алатынын көрсетеді.

Алғыс

Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігінің Ғылым комитеті (Грант №AP08052726) қаржыландырды.

Әдебиеттер

- 1 Ohashi H., Sato H., Tachibana Y., Kunitomi K. and Ogawa M. Concept of an inherently-safe high temperature gas-cooled reactor / The 3rd Intern. Conf. on advances in nuclear science and engineering 2011: Conf. Proc., Denpasar, INDONESIA, November 14-17, 2011-2012. – Vol. 1448.– P.50-58.
- 2 Sawa K., Ueta S. Research and development on HTGR fuel in the HTTR project //Nuclear Engineering and Design. – 2004.– Vol. 233. – P.163-172.
- 3 Minato K., Fukuda K. Thermodynamic analysis of behavior of HTGR fuel and fission products under accidental air or water ingress conditions //Response of fuel, fuel elements and gas-cooled reactor cores under accidental air or water ingress conditions: Proc. of IAEA Technical Committee Meeting. – IAEA-TECDOC-784. – 1995. – P.86-91.
- 4 Nishihara T., Yan X., Tachibana Y., Shibata T., Ohashi H., Kubo S., Inaba Y., Nakagawa S., Goto M., Ueta S., Hirota N., Inagaki Y., Iigaki K., Hamamoto S., Kunitomi K. Excellent Feature of Japanese HTGR Technologies //IAEA Technology 2018–004. – 2018.
- 5 Chikhray Y., et al. Corrosion test of HTGR graphite with SiC-coating //ANS Proc. International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology (HTR 2016). – Las Vegas, NV, November 6-10, 2016. – Vol.1. – P.572-577.
- 6 Yu X., Brissonneau L., Bourdeloie C., Yu S. The modeling of graphite oxidation behavior for HTGR fuel coolant channels under normal operating conditions //Nuclear Engineering and Design. – 2008. – Vol.238. – P.2230-2238.
- 7 Contescu C.I., Mee R.W., Lee Y.(J.J.), Arregui-Mena J.D., Gallego N.C., Burchell T.D., Kane J.J., Windes W.E. Beyond the classical kinetic model for chronic graphite oxidation by moisture in high temperature gas-cooled reactors //Carbon. – 2017. – Vol.127. – P.158-169.
- 8 Kane J.J., Contescu C.I., Smith R.E., Strydom G., Windes W.E. Understanding the reaction of nuclear graphite with molecular oxygen: kinetics, transport, and structural evolution //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 493. – P.343-367.
- 9 Takeda T., Hishida M. Studies on molecular diffusion and natural convection in a multicomponent gas system //International Journal of Heat Mass Transfer. – 1996. – Vol.39, No. 3. – P.527-536.
- 10 Kadak A.C., Zhai T. Air ingress benchmarking with computational fluid dynamics analysis //Nuclear Engineering and Design. – 2006. – Vol.236. – P.587-602.
- 11 El-Genk M.S., Tournier J.-M.P. Comparison of oxidation model predictions with gasification data of IG-110, IG-430 and NBG-25 nuclear graphite //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol.420, No. 1-3. – P.141-158.
- 12 Kim E.S., No H.C. Experimental study on the reaction between nuclear graphite IG-110 and carbon dioxide //Journal of Nuclear Materials. – 2006. – Vol.350. – P.96-100.
- 13 Gremyachkin V.M., Dudkin V.A., Rukhin V.B. Graphite gasification in high-temperature gas flows containing H₂O and CO₂ //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol.1-2, No.4. – P.543-546.
- 14 Uda T., Ogawa M., Seki Y., Kunugi T., Aoki I., Honda T., Okazaki T., Nishino N. Experiments on high temperature graphite and steam reactions under loss of coolant accident conditions //Fusion Engineering and Design. – 1995. – Vol.29. – P.238-246.
- 15 Ferng Y.M., Chi C.W. CFD investigating the air ingress accident for a HTGR simulation of graphite corrosion oxidation //Nuclear Engineering and Design. – 2012. – Vol.248. – P.55-65.
- 16 Contescu C., Lee Y., Mee R. Oxidation kinetics by water vapors of nuclear graphite grade 2114 //Oak Ridge National Laboratory Technical Report, ORNL/TM-2018/1057, 2019.
- 17 Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega^{(L,S)}$ for the Lennard-Jones (12-6) Potential //Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol.57. – P.1100-1102.
- 18 Brokaw R.S. Predicting Transport Properties of Dilute Gases // Industrial and Engineering Chemistry: Process and Design Development. – 1969. – Vol.8, No. 2. – P. 240-253.
- 19 Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids: Fifth Ed. – McGraw-Hill, 2001. – 803 p.
- 20 Walker P.L., Rusinko F., Austin L.G. Gas reactions of carbon //Advances in Catalysis. – 1959. – Vol.11. – P.133-221.
- 21 Open FOAM, free open source CFD software.– URL: <https://www.openfoam.com> (өтініш берілген күні 15.04.2022).

References

- 1 H. Ohashi, et al., Conf. Proc. The 3rd Intern. Conf. on advances in nuclear science and engineering 2011, Denpasar, Indonesia, November 14-17, 1448, 50-58 (2011-2012).
- 2 K. Sawa and S. Ueta, Nuclear Engineering and Design, 233, 163-172 (2004).
- 3 K. Minato and K. Fukuda, Response of fuel, fuel elements and gas-cooled reactor cores under accidental air or water ingress conditions: Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting, IAEA-TECDOC-784, 86-91 (1995).
- 4 T. Nishihara, et al., JAEA Technology 2018–004, (2018).

- 5 Y. Chikhray, et al. ANS Proceedings. International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology (HTR 2016), Las Vegas, NV, November 6-10, 1, 572-577 (2016).
- 6 X. Yu, et al., Nuclear Engineering and Design, 238, 2230-2238 (2008).
- 7 C.I. Contescu, et al., Carbon, 127, 158-169 (2017).
- 8 J.J. Kane, et al., J. Nucl. Mater., 493, 343-367 (2017).
- 9 T. Takeda and M. Hishida, Int. J. Heat Mass Transf., 39 (3), 527-536 (1996).
- 10 A.C. Kadak and T. Zhai, Nucl. Eng. Des., 236, 587-602 (2006).
- 11 M.S. El-Genk and J.-M.P. Tournier, J. Nucl. Mater., 420 (1-3), 141-158 (2012).
- 12 E.S. Kim and H.C. No J. Nucl. Mater., 350, 96-100 (2006).
- 13 V.M. Gremyachkin, et al., Russ. J. Phys. Chem. B, 1-2, 543-546 (2008).
- 14 T. Uda, et al., Fusion Eng. Des., 29, 238-246 (1995).
- 15 Y.M. Ferng and C.W. Chi, Nucl. Eng. Des., 248, 55-65 (2012).
- 16 C. Contescu, Y. Lee, R. Mee, Oak Ridge National Laboratory Technical Report, ORNL/TM-2018/1057 (2019).
- 17 P.D. Neufeld, et al., J. Chem. Phys., 57, 1100-1102 (1972).
- 18 R.S. Brokaw Ind. Eng. Chem. Process, 8 (2), 240-253 (1969).
- 19 B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids: Fifth Ed. (McGraw-Hill, 2001), 803 p.
- 20 P.L. Walker, F. Rusinko, L.G. Austin, Adv. Catal., 11, 133-221 (1959).
- 21 OpenFOAM, free open source CFD software.– URL: <https://www.openfoam.com> (request date 15.04.2022).