

**Кенжина И.Е.^{1*}, Чихрай Е.В.¹, Шестаков В.П.¹, Кульсартов Т.В.¹,
Аскербеков С.К.¹, Каликулов О.А.¹, Жолдыбаев Т.К.²**

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

²Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан

*e-mail: kenzhina@physics.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ГРАФИТА С SiC-ПОКРЫТИЕМ

В статье описаны результаты экспериментов по высокотемпературной коррозии графита с SiC-покрытием. Для обеспечения безопасной работы высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) необходимо исследовать поведение топлива и графитовых элементов его активной зоны в случае попадания туда воздуха и/или воды. На сегодняшний день работы по коррозии многочисленных сортов реакторных графитов в кислороде, воздухе и в парах воды недостаточны. В данной работе проведены эксперименты по высокотемпературной коррозии графита IG-110 (исходных и с SiC покрытием) образцов и получены температурные зависимости кинетик изменения газового состава в коррозионной камере с образцами графита в диапазоне температур от 750°C до 1400°C и при начальных давлениях паров воды в камере 10-100 Па. Наблюдается существенное отличие в скоростях изменения давления в коррозионной камере для различных газов при экспериментах с графитом без покрытия на фиксированной температуре. Этот факт свидетельствует о существенно отличающихся значениях скоростей реакций и сложном механизме коррозии, зависящем от процессов, имеющих различные константы. Также был проведен качественный анализ результатов коррозионных экспериментов.

Ключевые слова: коррозия, графит, SiC-покрытия, реактор ВТГР, скорость реакции.

Kenzhina I.E.^{1*}, Chikhray Ye.V.¹, Shestakov V.P.¹, Kulsartov T.V.¹,
Askerbekov S.K.¹, Kalikulov O.A.¹, Zholdybayev T.K.²

¹ИЕТР Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

²Kazakhstan Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: kenzhina@physics.kz

Investigation of high-temperature corrosion of graphite with SiC coating

The article describes the results of experiments on high-temperature corrosion of graphite with SiC coating. To ensure the safe operation of a high-temperature gas-cooled reactor (HTGR), it is necessary to investigate the behavior of fuel and graphite elements of its core in case of air and/or water ingress. Nowadays, the data on corrosion of numerous types of reactor graphites in oxygen, air and in water vapor is insufficient. In this work, experiments were conducted on high-temperature corrosion of IG-110 graphite (without and with SiC-coating) samples and the temperature dependences of kinetics of gas composition change in corrosion chamber with samples of graphite in temperature range from 750°C to 1400°C and at initial pressures of water vapor in the chamber 10-100 Pa were obtained. There is a significant difference in the rate of pressure change in corrosion chamber for various gases in experiments with graphite without coating at a fixed temperature. This fact states about different values of reaction rates and a complex mechanism of corrosion, which depends on processes having different constants. A qualitative analysis of the results of corrosion experiments was also carried out.

Key words: corrosion, graphite, SiC coatings, HTGR reactor, reaction rate.

Кенжина И.Е.^{1*}, Чихрай Е.В.¹, Шестаков В.П.¹, Кульсартов Т.В.¹,
 Әскербекөв С.Қ.¹, Каликулов О.А.¹, Жолдыбаев Т.К.²

¹ЭТФҒЗИ әл-Фараби ат. Ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Ядролық физика институты, Алматы қ., Қазақстан

*e-mail: kenzhina@physics.kz

Жоғары температуралық SiC-қапталған графит коррозияның зерттеуі

Мақала SiC-қаптамасы бар графитінің жоғары температуралық коррозиялық эксперименттерінің нәтижелерін сипаттайды. Жоғары температуралық газбен салқындатылатын реакторының (HTGR) қауіпсіз жұмыс істеуін қамтамасыз ету үшін, оның белсенді аймағының отын кернінің және графит элементтерінің ауаның және / немесе су кіру жағдайда тәртібін зерттеу қажет. Бүгінгі күні, оттегімен, ауа және су буымен көптеген реактор графит сорттарының жоғары температуралық коррозиясы бойынша жұмыстар жеткіліксіз. Негізгі жұмыста IG-110 (бастапқы және SiC қаптамасы бар) графиттерімен жоғары температуралық коррозиялық эксперименттер өткізілді және графит үлгісі бар камерасының 750 ° C-ден 1400 ° C дейін температура диапазонында 10-100 Па су буының қысымында температуралық тәуелділігін және газ құрамы өзгеру кинетикасы алынды. Тұрақты температурада қаптамасыз графитпен өткен эксперименттер барысында коррозиялық камерада газдар қысымы өзгерістер қарқынының айтарлықтай айырмашылықтар бары байқалды. Бұл факт реакция қарқымдарының әртүрлі болатынын және коррозия күрделі механизмді процестерге байланысты, айтарлықтай әртүрлі мәнді тұрақтылар барын көрсетеді. Коррозиялық эксперименттер нәтижелерінің сапалық талдауы жүргізілді.

Түйін сөздер: коррозия, графит, SiC-жабын, HTGR реактор, реакция жылдамдығы.

Введение

Для обеспечения безопасной работы высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) необходимо исследовать поведение топлива и графитовых элементов его активной зоны в случае попадания туда воздуха и/или воды. Дизайн активной зоны ВТГР должен предотвращать аварии с восстановлением критичности путем удержания геометрии топливных сборок, содержащих графитовые элементы и топливо с графитовым покрытием, и улучшением коррозионной стойкости графита в случае аварии с проникновением воздуха/воды. Исследования проводятся по двум направлениям: а) создание коррозионно-стойкого графита, с градиентным покрытием SiC и б) экспериментального определения условий образования стабильного защитного слоя SiO₂ поверх SiC покрытия реакторных графитов и топлива.

На сегодняшний день работы по коррозии многочисленных сортов реакторных графитов в кислороде, воздухе и в парах воды недостаточны. Особенно мало данных по коррозии графитов в парах воды под высоким давлением, для исследования которой не подходят стандартные установки термогравиметрии и масс-анализаторы, и необходимо разрабатывать специальные печи и установки коррозии.

Научная новизна полученных результатов состоит в получении новых экспериментальных данных о высокотемпературной коррозии новых

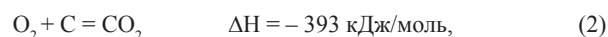
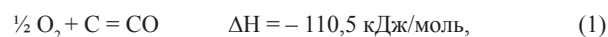
реакторных графитов с перспективными карбидными покрытиями.

Реакции и механизмы коррозии графитовых материалов

Механизм окисления либо окисление водяным паром графита состоит из последовательных физических и химических шагов [1-3]:

- Перенос окислителя на поверхность графита;
- Адсорбция окислителя на поверхность графита (физическая адсорбция);
- Образование связи углерод-кислород (хемосорбция);
- Образование связи углерод-водород (см. формулу (6));
- Разрушение связей углерод-углерод;
- Десорбция CO или других продуктов;
- Перенос продуктов реакции с поверхности графита.

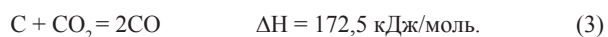
Химическое взаимодействие графита с кислородом O₂ происходит по следующим реакциям:



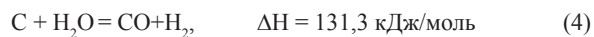
где ΔH – энтальпия образования.

Эти реакции являются экзотермическими и действуют термодинамически.

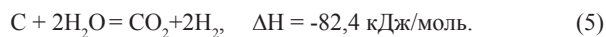
Общая реакция графита с углекислым газом CO₂:



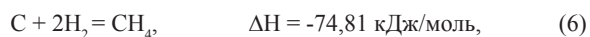
Взаимодействие графита с водяным паром проходит по следующим двум реакциям:



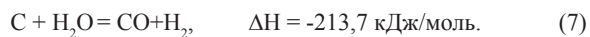
и



Далее образованный водород реагирует с углеродом в следующих реакциях:



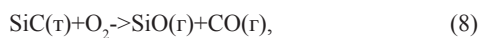
и



Эти реакции являются реакциями перехода вода-газ, который происходит в газовой фазе. В большинстве случаев, продукты указанной выше реакции легко улетучиваются, так как термодинамическое равновесие не достигается. Изменение энтальпии является важным, так как оно дает значение тепла выделившегося в экзотермических реакциях [4,5,6].

Керамики на основе кремния были замечены в качестве исключительного структурного материала еще в 1950-ых годах, и к настоящему моменту существуют некоторые публикации об исследованиях пассивного и активного окисления таких материалов [7-10], наиболее перспективным из которых является карбид кремния SiC.

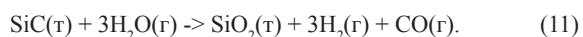
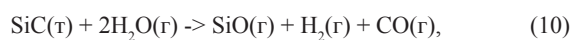
Окисление SiC характеризуется двумя режимами: активное окисление, где потери в массе появляются по реакции:



и пассивное окисление, приводящее к увеличению массы по реакции:



В случае паров воды это, соответственно, реакции:



Здесь индексы (τ) и (τ) обозначают твердую и газообразную фазы продукта, соответственно.

Для описания процесса окисления карбида кремния при высоких температурах обычно используется модель Дила-Гроува [11, 12]. В рамках данной модели принимается, что реакция окисления протекает на границе между оксидом и подложкой быстрее, нежели на границе оксида с внешней средой. Рассматриваются три этапа, проходимых частицами кислорода при окислении:

- Доставка кислорода к поверхности;
- Его диффузия через слой уже сформировавшегося оксида к границе с подложкой;
- Химическая реакция с материалом подложки.

В процессе термического окисления кремния проявляется ряд физических эффектов, связанных со свойствами диоксида кремния. Один из таких эффектов проявляется в аномально высокой, по сравнению с рассчитанной по модели Дила-Гроува, скорости окисления на начальной стадии, когда толщина растущего слоя диоксида кремния не превышает 30-40 нм. Для описания роста диоксида кремния на начальном этапе термического окисления в сухом кислороде используется модель объемного окисления [13]. В отличие от модели Дила-Гроува в ней полагается, что реакция окисления кремния идет не на плоской границе раздела, а может происходить по всему объему рассматриваемой системы SiO₂-SiC между поверхностью SiO₂ и некой плоскостью в глубине SiC, до которой могут продиффундировать молекулы окислителя.

Исследуемый материал

В качестве объектов исследования были выбраны образцы реакторного графита мелкозернистого IG-110 с антикоррозионным покрытием и исходного (без покрытия). Плотность 1,78 г/см³, масса образца ~ 1 г, прочность на изгиб 39 МПа, твердость по Шору 51.

Образцы имели форму параллелепипеда размерами 3,3x3,3x55 мм. (см рисунок 1). Длинная сторона образцов ориентирована перпендикулярно оси сжатия.



Рисунок 1 – Вид исследуемых образцов

Экспериментальная установка

Эксперимент проводился на установке по исследованию высокотемпературной коррозии реакторных материалов (CorrSiCa), схема приведена на рисунке 2. Данная экспериментальная установка предназначена для исследования процессов взаимодействия различных материалов с водяными парами и химически активными газами при температурах 100 – 1600 °С и давлениях 10^{-4} - 10^5 Па в испытательной камере. Установка позволяет организовывать подобные испытания в условиях продувки газа сквозь камеру с

образцом со скоростью 1-100 л/ч. Кроме этого, во время экспериментов установка позволяет проводить масс-спектрометрический анализ состава газов в коррозионной камере, с помощью прецизионного механического натекателя и масс-спектрометра RGA-100. Нагрев образцов осуществляемый печкой GSL-1600 и позволяет реализовывать программируемые температурные режимы испытаний, и обеспечивает точность поддержания задаваемой температуры на уровне $\pm 0,5^\circ\text{C}$ (диапазон температур 100-1100 °С) и $\pm 1^\circ\text{C}$ (диапазон температур 1100-1600 °С). Общий вид установки приведен на рисунке 3.

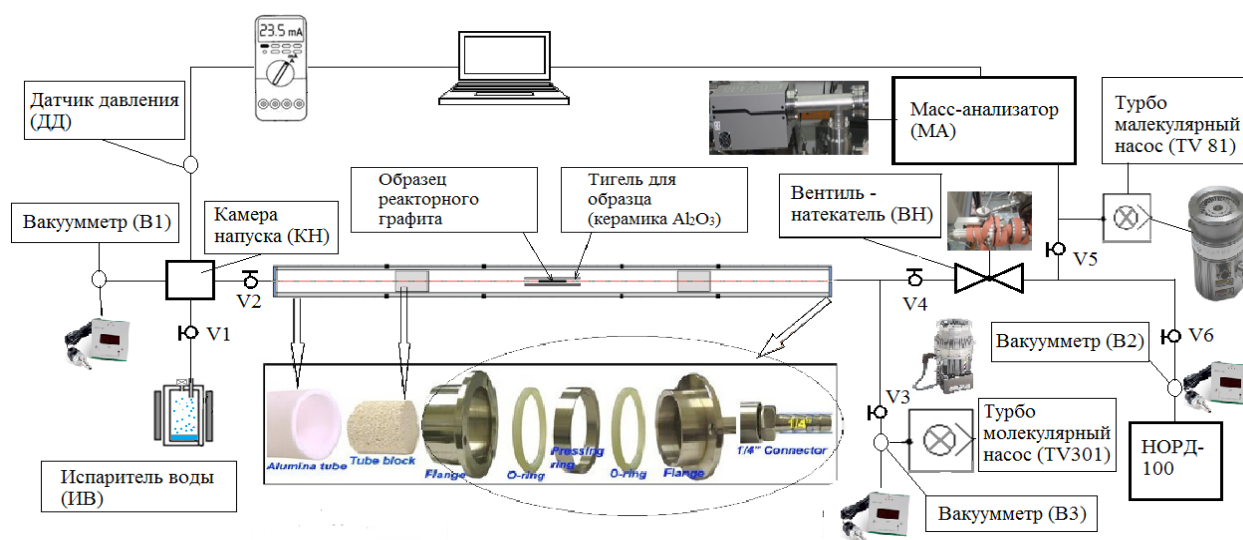


Рисунок 2 – Структурная схема установки для исследования коррозии графита

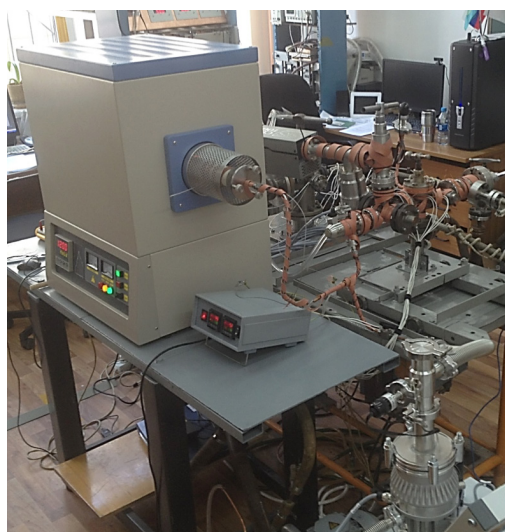


Рисунок 3 – Внешний вид установки коррозии CorrSiC'a

Методика проведения исследований

Перед экспериментами образец предварительно мыли в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и отжигали при температуре 500 °С в течении 5 часов. Затем образец взвешивался на аналитических весах (Sartorius CPA225D, точность 10 мкг) и проводились их микроструктурные исследования. Далее образец закладывался в печь (коррозионную камеру), после чего система была откачана до давления 0,01 торр. После откачки камеры, с помощью механического натекателя организовалось натекание газовой смеси из камеры с образцом в камеру с масс-спектрометром.

В настоящей работе, эксперимент проводится в условиях линейного нагрева образца графита до температуры около 1400°С, далее

организовывались напуски паров воды в камеру с образцом, в процессе подачи и установления равновесного баланса по газам в камере, температура образца не изменяется. После снятия зависимости кинетики изменения состава газа в камере при подачи на образец паров воды при максимальной температуре образца 1400°C , газовая смесь откачивается из камеры и проводится спуск к следующей исследуемой температуре образца (в качестве исследуемых температур были выбраны: 1400°C , 1300°C , 1200°C , 1100°C , 1000°C , 900°C , 750°C).

За все время экспериментов регистрировалось изменение состава газа в камере. После коррозионных экспериментов образцы снова взвешивались и проводились их микроструктурные исследования.

Коррозионные эксперименты с образцами графита IG-110

В соответствии с принятой методикой исследования были проведены коррозионные эксперименты с графитом IG-110. По результатам проведенных исследований были получены комплексные временные, температурные диаграммы экспериментов по коррозии. На рисунке 4 приведены характерные зависимости изменения

давления различных газов в камере с образцом графита при напусках паров воды (полная диаграмма эксперимента).

На рисунке 5 приведены зависимости изменения состава газа в камере при коррозии исходного графита и графита с покрытием для различных температур образца.

Первичный анализ коррозионных кривых изменения состава газа в камере позволил сделать следующие выводы:

коррозия графита без покрытия протекает при разных температурах различным образом: отличаются как квазистационарные равновесные уровни давлений для различных газов, так и кинетика изменения состава газа в камере;

наиболее заметные изменения давления в камере при коррозионных испытаниях графита без покрытия происходят для газов: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ;

наблюдается существенное отличие в скоростях изменения давления в коррозионной камере для различных газов при экспериментах с графитом без покрытия на фиксированной температуре. Этот факт свидетельствует о существенно отличающихся значениях скоростей реакций и сложном механизме коррозии, зависящем от процессов, имеющих различные константы;

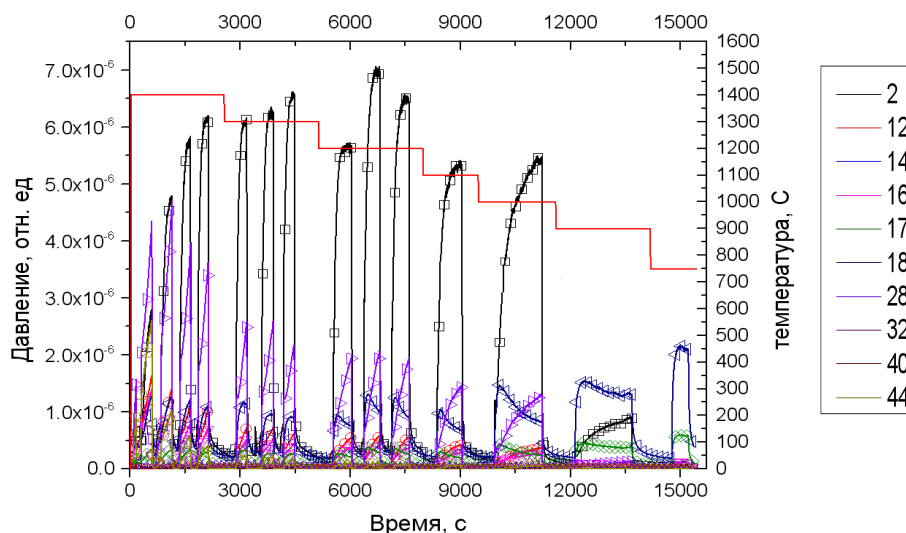


Рисунок 4 – Зависимости изменения давления различных газов в камере с образцов графита IG-110 при напусках паров воды

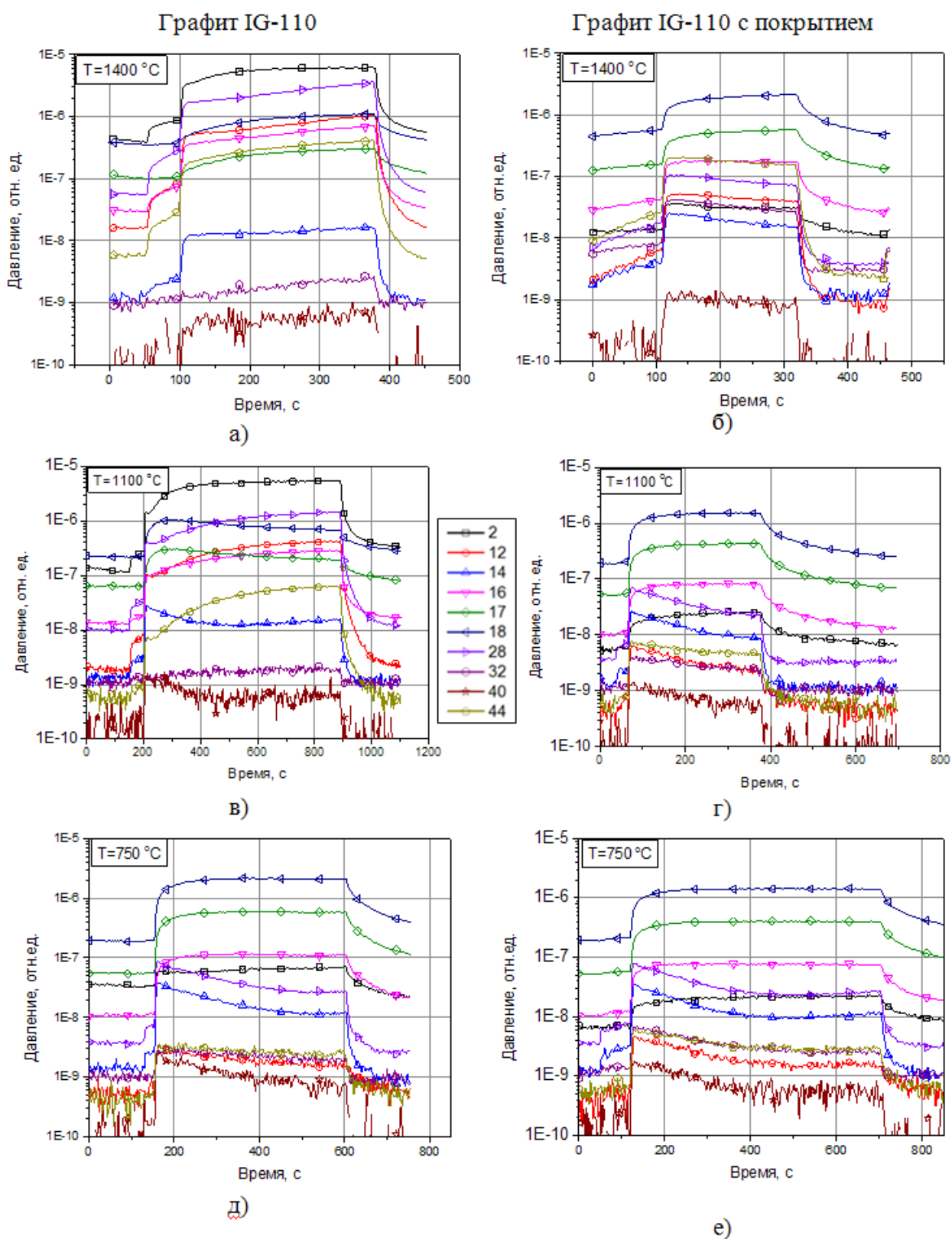


Рисунок 5 – Зависимости изменения состава газа в камере с образцом графита (а, в, д) и с образцом графита с покрытием SiC (б, г, е) в коррозионных экспериментах

Заключение

Проведены эксперименты по высокотемпературной коррозии графита IG-110 (исходных и с SiC покрытием) образцов и получены температурные зависимости кинетик изменения газового состава в коррозионной камере с образцами графита в диапазоне температур от 750ΔС до 1400ΔС и при начальных давлениях паров воды в камере 10-100 Па;

Проведен качественный анализ результатов коррозионных экспериментов, который выявил значительное отличие в характере коррозии графита IG-110 от графита с SiC покрытием.

Взвешивание исходного образца позволило определить потерю массы за время испытаний, что составила около 2,6 %, для образца с SiC покрытием заметного изменения массы не наблюдалось.

Литература

- 1 Stolz Von E. Kohlenstofftransport in den Hoch-temperaturreaktoren THTR und AVR // Report EUR-3900, THTR-44, Brown Boveri. Krupp Reaktorbau G.m.b.H. Mannheim. – 1968. – P. 99-103.
- 2 Pointud M. L. Influence of different Metals on Corrosion Rate of Graphite // Symposium on Basic Research at A.E.R.E. Harwell. – 1964. – 67 p.
- 3 Tortelli P.F. Effect of high water-vapor pressure on oxidation of SiC at 1200C // Journal of The American Ceramic Society. – 2003. -V. 86, №. 8. – P.1249-1255.
- 4 Burnette R. D. Studies of the Rate of Oxidation of ATJ Graphite by Steam // Proceedings of 13th Biennial Conference on Carbon. Irvine, California, July 13-22. – 1977. – P.429-430.
- 5 Walker P.L Gas Reactions of Carbon // Adv. in Cat. – 1959. – V. 11. – P.133-219.
- 6 Peroomian M. B. OXIDE-3: A Computer Code for Analysis of HTGR Steam or Air Ingress Accidents // GA Report GA-A12493 (GA-LTR-7). – 1974.
- 7 Miller W. High temperature oxidation of silicon carbide // AFIT Thesis of School of Engineering in Air Force Institute of Technology. OHIO, June. – 1972. – P. 64.
- 8 Schlichting J. Siliziumkarbid ein oxydationfest Hochtemperaturwerkstoff // Ber. Dt. Keram. Ges. – 1979. – V.56, № 8. – P.196-200.
- 9 Jacobson N.S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments // J. Am. Ceram.Soc. – 1993. – V.76. – P.3-28.
- 10 Zhao J. Oxidation protective behavior of SiC/Si-MoSi₂ coating gor different graphite matrix // Materials Letters. – 2006. – V.60.– P. 1964-1967.
- 11 Колобов Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. -М.: Metallurgija, 1975. – 456 с.
- 12 Deal B. E. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon // J. of Applied Physics. – 2004. – V.36, № 12. – P. 3770-3778.
- 13 Александров О.В. Модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции // Физика и техника полупроводников. – 2008 – Т. 42. – №11 – С.1400-1406.

References

- 1 Stolz Von E. Report EUR-3900, THTR-44, Brown Boveri. Krupp Reaktorbau G.m.b.H. (Mannheim, 1968, 99-103).
- 2 M.L. Pointud, «Influence of different Metal on Corrosion Rate of Graphite», Symposium on Basic Research at A.E.R.E. (Harwell, 1964).
- 3 P.F. Tortelli, Journal of The American Ceramic Society, 86(8), 1249-1255, (2003).
- 4 R.D. Burnette, Proceedings of 13th Biennial Conference on Carbon. Irvine, California, July 13-22, 429-430, (1977).
- 5 P.L. Walker, Adv. in Cat., 11, 133-219, (1959).
- 6 M.B. Peroomian, GA Report GA-A12493 (GA-LTR-7), (1974).
- 7 W. Miller, «High temperature oxidation of silicon carbide», AFIT Thesis of School of Engineering in Air Force Institute of Technology. (OHIO, June, 1972, 64p.).
- 8 J. Schlichting, Ber. Dt. Keram. Ges., 56(8), 196-200, (1979).
- 9 N.S. Jacobson, J. Am. Ceram.Soc., 76, 3-28, (1993).
- 10 J. Zhao, Materials Letters, 60, 1964-1967, (2006).
- 11 N.A. Kolobov and M.M. Samohvalov, «Diffuzija i okislenie poluprovodnikov», (Metallurgija, Moscow, 1975, 456 p.) (in russ.).
- 12 B. E. Deal, J. of Applied Physics, 36(12), 3770-3778, (2004).
- 13 O.V. Aleksandrov, Fizika i tehnika poluprovodnikov, 42(11), 1400-1406, (2008) (in russ.).