

ОКИСЛЕНИЕ И ГОРЕНИЕ СПЛАВОВ МАГНИЯ И УРАНА

И.А. Петельгузов

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»
ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина
E-mail: petelg@kipt.kharkov.ua*

Приведены данные об исследовании процессов коррозии и возгорания при повышенных температурах некоторых конструкционных и топливных материалов, разрабатываемых ранее для газоохлаждаемых (CO_2) с тяжеловодным замедлителем реакторов типов КС-150 и ТР-1000. В работе описываются методика, оборудование и результаты исследования коррозионно-стойкого магниевого сплава с бериллием и сплавов урана повышенной коррозионной стойкости, которые использовались в конструкции таких реакторов. Приведены температуры и условия перехода сплавов из коррозионно-стойкого состояния в стадии интенсивного окисления и горения. Работа представляет интерес в связи с изучением различного рода возможных аварийных ситуаций в атомных реакторах.

ВВЕДЕНИЕ

Магний, уран их сплавы являются прекрасными материалами для атомных реакторов. С использованием таких материалов в активных зонах были построены и успешно работали атомные реакторы в Англии и Франции. В Советском Союзе с участием ННЦ ХФТИ был разработан, построен и успешно работал в Чехословакии тяжеловодный охлаждаемый углекислым газом атомный реактор, в котором ядерным горючим был металлический уран, а защитной оболочкой тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) являлся магниевый сплав с бериллием [1, 2]. Также был разработан проект более мощного тяжеловодного реактора ТР-1000, постройка которого не была осуществлена.

Основное достоинство таких типов реакторов – это возможность работать на природном необогащенном уране.

В своё время был выполнен большой объём исследовательских и конструкторских работ по созданию ТВЭЛ и их сборки для такого типа реактора, который с использованием в качестве теплоносителя гелия имел высокую безопасность. Эти работы также были выполнены в ННЦ ХФТИ совместно с ИГЭФ (Москва) [2, 3].

В связи с актуальными исследованиями поведения материалов в аварийных ситуациях при перегревах активных зон выше рабочих температур в реакторах, интересно изложить результаты ранее выполненных, но неопубликованных исследований магниевых и урановых сплавов.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка. Для изучения кинетических закономерностей процессов окисления применялась методика взвешивания образцов с привлечением микрооптического анализа и визуального обследования.

Исследования процесса возгорания магниевых сплавов ПМБ (порошковых магниево-бериллиевых) и урановых проводились на установке (рис. 1), оборудованной системой повышения влажности газа или системой дозированного смешивания компонентов различных газов при испытаниях в смеси CO_2 и инертного газа.

Установка (см. рис. 1) имеет внутреннюю печь подогрева образца, и в донной части находится ёмкость (стакан) с водой и отдельной печью подогрева (для задания необходимой влажности газа в автоклаве путём регулирования температуры воды внутри ёмкости). Установка позволяла осуществлять нагрев образцов до 900...1000 °С.

Влажность CO_2 в 0,1 мас.% H_2O (далее %) была в исходном баллоне, влажность в 0,2% создавалась путём внесения в ампуле расчетного количества воды в автоклав и последующего её испарения. Контроль количества влаги осуществлялся по точке росы на специальном приспособлении с протеканием под охлаждаемой металлической полированной поверхностью исследуемого газа.

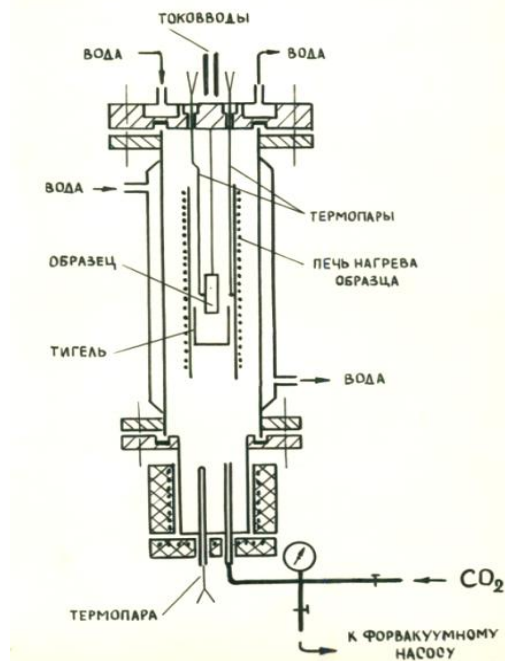


Рис. 1. Установка-автоклав для коррозионных испытаний материалов под давлением газа (CO_2 и другие) при разном составе по примеси влаги

Сплавы и образцы. Испытывались: двойные сплавы ПМБ-2 (содержащий 2% Be) и ПМБ-2АЦ, (содержащий кроме бериллия добавки Al и Zr); слаболегированный уран (сплав КС), применявшийся в реакторе КС-150, и уран состава ТР для перспектив-

ного тяжеловодного реактора ТР-1000. Составы сплавов приведены ниже. Были исследованы также урановые сплавы повышенного легирования с целью улучшения коррозионной стойкости:

магниевые сплавы:

$Mg+2\%Be$ – ПМБ-2,

$Mg+2\%Be+0,5\%Al+0,5\%Zr$ – ПМБ-2АЦ;

малолегированные урановые сплавы:

$U+0,025\%Fe + 0,025\%Si$ – сплав КС,

$U+0,12\%Al + 0,05\%Cr + 0,025\%Fe + 0,025\%Si$ – сплав ТР;

урановые сплавы повышенного легирования:

$U+10\%Zr$,

$U + 4,5\%Zr + 1,7\%Nb + 1,0\%Mo$,

$U + 5\%Zr + 5\%Nb + 5\%Mo + 0,5\%Mo + 0,12\%Al + 0,05\%Cr$ – сплав ПЛ.

Образцы сплавов ПМБ и урана изготавливались из прутковых заготовок диаметром 7...9 мм. Окончательная обработка поверхности – это токарная чистовая обработка по классу 7. Каких-либо травителей не применяли.

В центре образцов по оси цилиндра высверливали отверстие диаметром 2,6 мм и глубиной 3...4 мм для размещения головки термопары.

Кроме того, были разработаны установка и методика испытания материалов в потоке углекислого газа (рис. 2).

Работа с потоком газа проводилась при атмосферном давлении газа.

Для изучения поведения сплавов ПМБ в смеси (CO_2 + инертный газ) была составлена схема газоснабжения, состоящая из двух линий, оборудованных манометрами и редукторами. По одной линии напускался углекислый газ, по другой

– аргон. Процентное соотношение в смеси можно было задавать по соотношению давлений газа.

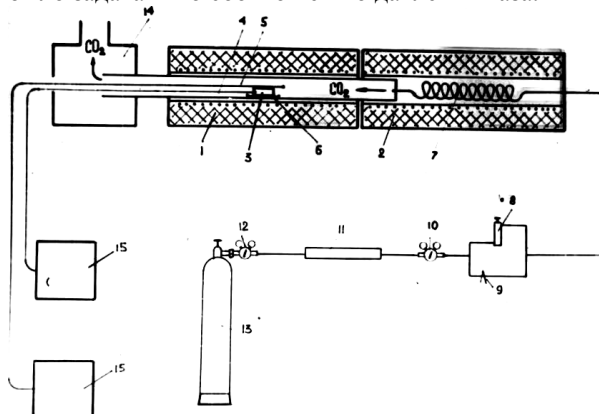


Рис. 2. Установка для испытаний на возгорание материалов в потоке углекислого газа:

- 1 – печь нагрева образца; 2 – печь подогрева газа;
- 3 – образец; 4 и 5 – измерительные и записывающие термопары; 6 – керамическая лодочка;
- 7 – трубка подогрева газа; 8 – ротаметр;
- 9 – вентиль; 10, 12 – редукторы; 11 – очиститель газа; 13 – баллон; 14 – газосборник;
- 15 – регистрирующие и измерительные приборы

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. ОКИСЛЕНИЕ И ВОЗГОРАНИЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПМБ-2 И ПМБ-2АЦ

2.1.1. Возгорание на воздухе

Типичная картина изменения температуры образца магния при помещении его в область тех температур, где возможно воспламенение, показана на рис. 3. Магний загорался при температуре ниже точки плавления (в среднем при 632 °С).

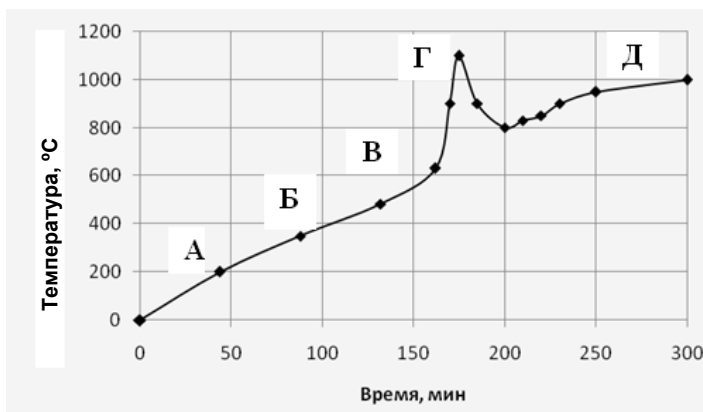


Рис. 3. Схема подъёма температуры и начала горения нелегированного магния в атмосфере воздуха:

А–Б–В – нагревание образца в печи; В – начало саморазогрева; В–Г – область возгорания;

Г – максимальная температура при горении, сгорание образца; Д – точка окончания эксперимента

Магниево-бериллиевые сплавы благодаря добавке бериллия обладают значительно более высокой коррозионной стойкостью, чем нелегированный магний, не возгораются до температуры плавления, поэтому наблюдаем температурную площадку плавления (рис. 4). При дальнейшем повышении температуры образцов достигаются такие условия, при которых защитные свойства оксидных плёнок ослабевают и начинается саморазогрев образца, приводящий к возгоранию. Длительность времени до

начала саморазогрева на воздухе зависит от скорости нагрева и может составлять несколько десятков минут (см. рис. 4).

Защиту от окисления и загорания обеспечивают оксидные плёнки. Как только начнётся «старение» плёнок (рост их зерна, накопление дефектов), они начинают растрескиваться, происходит интенсификация проникновения окислителя к металлу, и начинается возгорание.

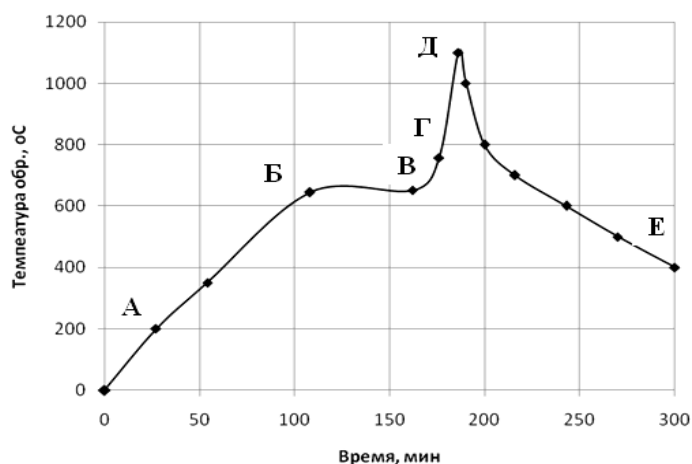


Рис. 4. Схема подъема температуры и возгорания магниево-бериллиевого сплава ПМБ-2 в атмосфере воздуха: А–Б – нагревание образца в печи; интервал Б–В – площадка расплавления; В–Г – начало саморазогрева; Д – максимальная температура горения, сгорание образца; Е – окончание эксперимента

2.1.2. Возгорание магниевых сплавов в углекислом газе

Углекислый газ является относительно защитной атмосферой, благодаря чему иногда применяется при плавлении металлов. В некоторых реакторах углекислый газ используется в качестве теплоносителя, поэтому представляет интерес изучение в нём процессов возгорания металлов.

Эксперименты определения температуры возгорания сплавов ПМБ в CO_2 проводились аналогично описанному выше методу измерения температуры возгорания в воздухе. Так как коррозионная стойкость магниевых сплавов зависит от примеси влаги в CO_2 , то вначале проводили испытания в газе с влажностью 0,1%. Давление CO_2 было 6,0 МПа.

Измеренные температуры начала горения сплавов Mg-2%Be находились в интервале 745...755 °C (рис. 5).

Эксперименты на возгораемость этих сплавов при влажности CO_2 0,2% показали аналогичные данные по температуре начала возгорания, т. е. эти температуры лежат в интервале 750...760 °C.

В углекислоте при давлении 10,0 МПа (в случае эксперимента с непрерывным нагревом) воспламенение наступало при 770...790 °C, т. е. как и при давлениях 0,1 и 0,6 МПа.

При экспериментах с медленными нагревами или длительными выдержками в CO_2 с примесями H_2O в области заданных температур возгорание происходит при более низких температурах, чем при непрерывных нагревах. Так, при давлениях CO_2 0,1; 1,0 и 10,0 МПа саморазогрев и воспламенение наблюдались уже при 660 °C.

Выдержка в CO_2 при 0,1 и 10,0 МПа при температуре 640 °C, т. е. ниже температуры плавления магниевой основы, в течение 50 ч не приводит к возгоранию или коррозионному разрушению образцов сплавов ПМБ-2 и ПМБ-АЦ.

Полученные данные по воспламенению сплавов ПМБ в CO_2 различной влажности показаны в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что температура начала возгорания магниевых сплавов при давлениях CO_2 0,1...10,0 МПа без потока и влажности 0,1...0,2% находится в области 750...770 °C. Нижнюю температуру воспламенения сплавов магния с бериллием будем для четкости определять как 750 °C. При влажности CO_2 2,0% возгорание происходит при более низкой температуре, а именно, при 660 °C.

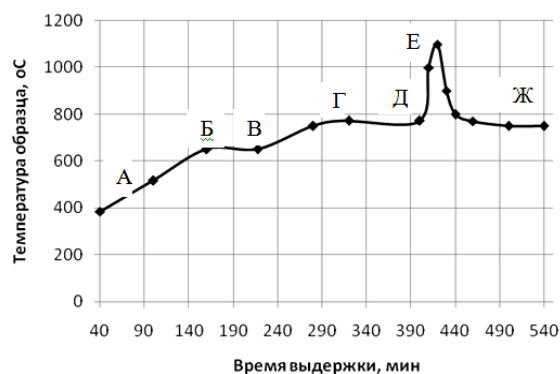


Рис. 5. Температурный ход при нагреве до 770 °C с выдержкой до начала возгорания в CO_2 образцов сплава ПМБ-2: А–Б – нагрев образца в печи; Б–В – площадка расплавления образца; В–Г – повышение температуры печи; Г–Д – выдержка при заданной температуре; Д – начало горения; Е – максимальная температура горения; Ж – спад температуры и окончание эксперимента

2.1.3. Возгорание магниевых сплавов в потоке углекислого газа

Одним из факторов, влияющих на горение металлов, является поток окисляющего газа.

Использовалась установка, показанная на рис. 2. Применяли баллонный газ, скорость потока регулировалась редуктором и составляла от 0,05 (малый поток) до 1...2 м/с (большой поток).

Условия и температуры возгорания образцов магниевого сплава ПМБ в углекислом газе без потока

Наименование сплава	Влажность CO ₂ , %	Длительность выдержки до воспламенения	Температура начала возгорания, °С. Время выдержки до возгорания			Примечание
			0,1 МПа	1,0 МПа	10 МПа	
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	0,1	Непрерывный нагрев	750	760	770...790	Скорость нагрева 6,6 °С/мин
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	0,2	То же	–	–	750...760	То же
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	2,0	–“–	770	780	780	–“–
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	0,1...0,2	Выдержка при 660 °С	28 ч	10 ч	4 ч	Полное окисление
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	0,1...0,2	Выдержка при 700 °С	7 ч	–	2 ч	Полное окисление
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	0,1...0,2	Выдержка при 750 °С	4 ч	–	1,5 ч	Возгорание
ПМБ-2, ПМБ-2АЦ	2	Выдержка при 660 °С	2,5 ч	2 ч	0,5 ч	Возгорание

Исходные температуры в период выдержки в печи в зоне размещения образцов задавали следующие: 660, 700, 750 и 820 °С. Вначале скорость потока газа устанавливали 0,01...0,05 м/с, давление газа – 0,1 МПа.

Визуальные наблюдения за разогреваемыми образцами через окошко в муфеле печи позволили заметить изменение формы образцов после расплава металла. При периодическом извлечении образцов из зоны нагрева обследование внешнего вида показало, что при температурах 660...700 °С возгорание образцов не происходило. Образцы постепенно окислялись и переходили в порошкообразное состояние.

При 750 °С и выше наблюдались саморазогрев и возгорание образцов сплава (рис. 6). Типичная картина хода температурной зависимости нагрева образца от времени и потока газа показана на рис. 4.

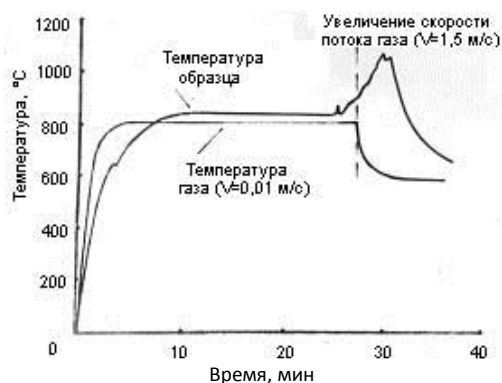


Рис. 6. Ход температурных кривых при возгорании образцов сплава ПМБ-2 в переменном потоке CO₂

Температура загорания зависит от скорости потока газа и его подогрева. Если в период горения скорость потока газа увеличивали до 1,5 м/с, то в случае при температуре углекислого газа в потоке 600 °С и выше, такое усиление потока не останавливало процесс возгорания. Аналогичное положение наблюдалось и при температурах потока 550 и

500 °С. Но если температуру газа в потоке снизить до 250 °С или до комнатной температуры, то наблюдается в аналогичной ситуации тушение загоревшихся образцов. Иногда удавалось, включая и выключая поток газа, добиваться подъема температуры образца в результате саморазогрева и прекращения процесса горения одного и того же образца несколько раз (рис. 7).

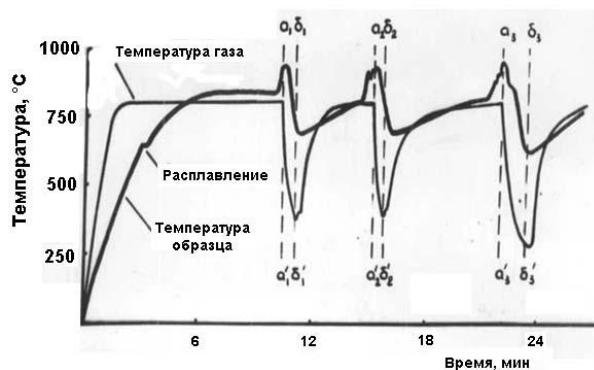


Рис. 7. Ход кривых изменения температуры при возгорании образцов ПМБ-2 в переменном потоке CO₂. До времени $a_1 a_1^1$ скорость потока $v = 0,01$ м/с, температура за счёт саморазогрева повышается; в максимуме $a_1 a_1^1$ скорость потока увеличивается до 1,5 м/с, температура образца снижается. В момент $\delta_1 \delta_1^1$ скорость потока снова устанавливается ($v = 0,01$ м/с) до саморазогрева $a_2 a_2^1$, далее следует увеличение потока до 1,5 м/с, и температура снижается. В момент $\delta_2 \delta_2^1$ снова устанавливается малый поток, и идёт повышение температуры образца до начала возгорания.

Схема повторяется до сгорания образца

Прекращение возгорания под действием потока говорит о том, что газ охлаждает образец, поток уносит избыточное тепло саморазогрева, и процесс возгорания приостанавливается. Можно предполагать сильное влияние потока газа и при случаях перегревов в реакторных аварийных условиях.

2.2. ОКИСЛЕНИЕ УРАНА И ЕГО СПЛАВОВ. МЕТОДИКА И УСТАНОВКИ

Исследование кинетики окисления урановых сплавов составов КС и ТР показало, что во всех вариантах влажности газа все составы урановых сплавов окисляются по линейному закону, что говорит, в общем, о незащитном характере окисления таких сплавов (рис. 8). На рисунке показаны графики окисления урана при 500 °С. Аналогичные зависимости получены и при 520 и 550 °С.

Скорость окисления сплавов в CO₂ с повышением температуры, в соответствии с закономерностями окисления металлов, увеличивается. Различия в закономерностях окисления сплавов составов КС и ТР незначительны. Значения скоростей линейного окисления в численном выражении при 500 °С следующие:

для сплава КС – 1,5...2,3 мг/(см²·ч);

для сплава ТР – 1,8...2,2 мг/(см²·ч).

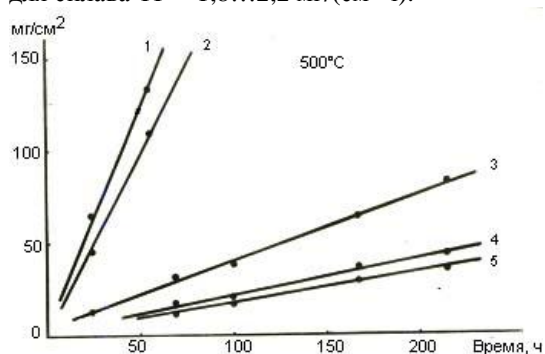


Рис. 8. Типичные графики окисления сплавов урана в CO₂ при давлении 10 МПа и температуре 500 °С.

Влажность CO₂ – 0,1%. Составы сплавов:

1 – сплав КС; 2 – сплав ТР; 3 – U+10%Zr;

4 – U+4,5%Zr+1,5%Nb+1,5%Mo+0,1%Al;

5 – U+5%Zr+5%Nb+1,5%Mo+0,1%Al

Для температуры 550 °С скорости окисления выше (см. рис. 8).

Увеличение влажности CO₂ до 0,2% повышает скорость коррозии обоих составов незначительно, и линейные закономерности окисления сохраняются.

Если увеличение влажности газа достигает 2,0%, скорость коррозии повышается примерно в 10 раз. На образцах материалов образуются рыхлые продукты коррозии.

Скорость коррозии урановых сплавов с добавками циркония, ниобия и молибдена в CO₂ с влажностью 0,1% заметно ниже, чем у малолегированных сплавов КС и ТР. Данные по скорости коррозии при 500 °С трех сплавов (U+10% Zr; U+4,5% Zr+1,5% Nb+0,1% Cr; U+5% Zr+5% Nb+0,1% Al) составляют величины соответственно 0,4; 0,22 и 0,19 мг/(см²·ч).

Как видно из данных, скорость коррозии сплавов повышенного легирования заметно меньше, чем у малолегированных сплавов состава КС или ТР.

2.2.1. Возгорание урана и его сплавов в CO₂

Исследована возгораемость урана сплава состава КС и ТР, а также сплавов с Zr, Nb и Mo в CO₂ с влажностью 0,1%. Показано, что самая низкая температура воспламенения урана сплавов КС и ТР составляет 730...750 °С. Для сплавов повышенного легирования температура начала самовозгорания и воспламенения находится в интервале 750...800 °С.

При увлажнении газа до 0,2% температура начала возгорания, как и характер развития процесса, соответствовала данным испытаний в CO₂ с влажностью 0,1%, т. е. для сплавов КС и ТР температура возгорания составляла 730...750 °С, для сплавов повышенного легирования (ПЛ) – в интервале 750...850 °С.

Это говорит о сходных условиях процессов окисления и саморазогрева на образцах данных сплавов при влажности 0,1 и 0,2%.

Таблица 2

Условия возгорания сплавов урана в углекислом газе

Наименование сплава	Давление CO ₂ , МПа	Влажность CO ₂ , %	Температура начала горения, °С	Влажность CO ₂ , %	Температура начала горения, °С
КС	6...10	0,1; 0,2	730...750	2,0	700
ТР	6...10	0,1; 0,2	730...755	2,0	700
U-10	10	0,1; 0,2	750...780	2,0	720
U-4,5/1,7/1	10	0,1; 0,2	750...785	2,0	735
U-5/5/0,5	10	0,1; 0,2	750...780	2,0	740
КС, ТР	0,1 (поток)	0,1	750...770	–	–
U-4,5/1,7/1	0,1 (поток)	0,1	750...770	–	–
U-5/5/0,5	0,1 (поток)	0,1	800	–	–

В CO₂, увлажненном до 2% (табл. 2), при давлении 10,0 МПа температура начала возгорания для сплавов урана КС и ТР составляет 750 °С, а для сплава с 10% Zr – 700 °С и сплавов с Zr, Nb и Mo – 845...880 °С. При выдержке ниже этих температур происходит коррозия образцов без возгорания. Не наблюдается значительного отличия в значениях

температур возгорания этих материалов в газе с разной влажностью.

2.2.2. Возгорание урана и некоторых его сплавов в потоке CO₂

Испытания образцов состава ТР (U+0,12%Al+0,05%Cr и U+4,5%Zr+1,7%Nb+1,2%Mo) в потоке 0,01 м/с после 5 ч выдержки при 720 °С по-

казали отсутствие самопроизвольного подъема температуры.

Не происходит саморазогрева этих образцов при такой же скорости потока газа и при выдержке в области температуры 750 °С в течение 2 ч.

Испытания образцов в режиме непрерывного нагрева при 770 °С в таком же потоке CO₂ (0,01 м/с) уже вызывали признаки саморазогрева и подъема температуры образца (см. табл. 2).

Как видно из таблицы, время выдержки до возгорания сплава U+0,12%Al+0,05%Сг заметно большее, чем у других сплавов, приведенных в табл. 2, хотя температура начала саморазогрева у более легированных сплавов была выше (до 800 °С). Последнее объясняется более высокой коррозионной стойкостью сплава вследствие добавки циркония, ниобия и молибдена. Следует отметить, что интенсивность саморазогрева в углекислом газе, особенно при 0,1 МПа, значительно ниже, чем на воздухе, поэтому под возгоранием здесь подразумевается подъем температуры в виде невысокого пика на термических кривых. Величина таких пиков составляла 50...100 °С.

Путем изменения скорости потока в пределах указанных величин (от 0,015 до 1...1,5 м/с) можно было вызывать условия саморазогрева и «тушения» разогрева аналогично тому, как это происходит при экспериментах с Mg-Ве-сплавами (рис. 9).

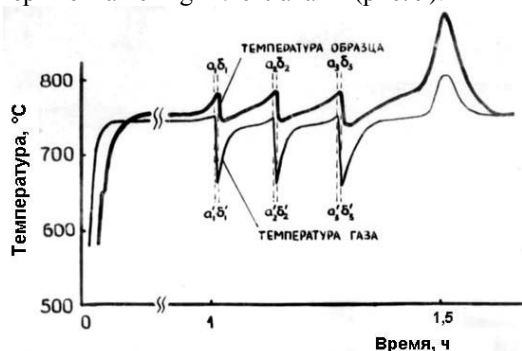


Рис. 9. Изменения температуры образцов и газа при возгорании урана в переменном потоке CO₂ (давление CO₂ 0,1 МПа)

Ход кривых на рис. 9 описывается таким образом. До времени $a_1a_1^1$ при потоке $v = 0,01$ м/с температура за счёт саморазогрева повышается; в момент $a_1a_1^1$ скорость потока увеличивается до 1,5 м/с, температура образца снижается до $\delta_2\delta_2^1$; после снижения температуры устанавливается поток $v = 0,01$ м/с до подъёма температуры в окрестности $a_2a_2^1$, на пике саморазогрева ($a_2a_2^1$) поток газа увеличивается до 1,5 м/с, и температура образца падает до $\delta_2\delta_2^1$ — далее схема повторяется несколько циклов до сгорания образца.

2.2.3. Испытания макетов твэлов

При разработке твэлов для реакторов, охлаждаемых углекислым газом, были проведены автоклавные испытания при проектной рабочей температуре твэлов (500 °С) и повышенной (до 520 °С) в течение

20000 ч. Магниево-бериллиевые покрытия защищали уран от окисления указанное время. Также успешно работали твэлы в реакторных условиях. Представляло интерес исследовать поведение твэлов при перегревах до температур предплавления и выше температур плавления магниевого сплава.

Испытания макетов проведены при температуре, ниже температуры плавления на 10 °С, а именно: при 640 °С, выше температуры плавления на 10 °С (660 °С) и при 750 °С. Давление CO₂ составляет 10,0 МПа, влажность — 0,1 %.

Испытания трех макетов при 640 °С в течение 500 ч не выявили очагов разрушения или повышенной коррозии оболочек твэлов из сплавов ПМБ-2.

Нагрев макетов до 660 °С и выдержка в течение 24 ч в области температуры плавления привели к оплавлению материала оболочки и стеканию его в нижнюю часть твэлов. Оставшееся утонённое покрытие сохраняло некоторое время герметичность, очагов разрушения на покрытии не наблюдалось. При 750 °С на поверхности оплавленного покрытия после 2,5 ч выдержки возникали очаги негерметичности, что приводило к образованию коррозионных язв. В некоторых случаях происходило локальное возгорание сплава покрытия, что вызывало коррозию урана (рис. 10).

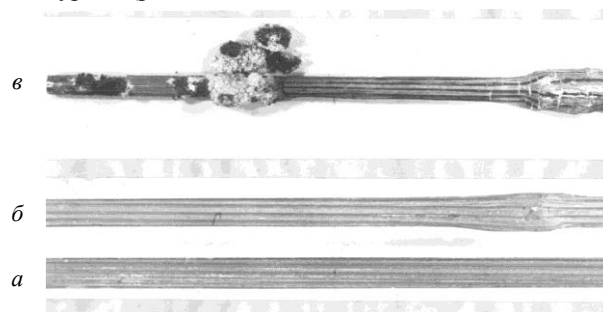


Рис. 10. Вид макетов твэлов после нагревов в CO₂ при давлении 10,0 МПа:
а — 640 °С, 500 ч;
б — 660 °С, 72 ч; в — 750 °С, 2,5 ч

2.2.4. Окисление и возгорания сплава ПМБ-2 в смеси аргон+углекислый газ

Что может приостановить разогревы, прекратить их или сделать невозможными? Так как главной причиной горения является кислород в воздухе или в составе углекислого газа, или пара, то, в конечном счёте, прекращение доставки окислителя приведёт к остановке химической реакции выделения тепла в результате коррозии. Представляло интерес изучить поведение сплавов в инертном газе, например, в гелии. Выбран был аргон как имитатор. Однако в чистом аргоне на магниевых сплавах наблюдали образование язв из-за испарения. Пришлось добавлять окислитель. При добавлении 10...20% CO₂ к аргону окисление сплавов замедлялось, образовывались защитные плёнки на образцах, а возгорание не происходило (рис. 11).

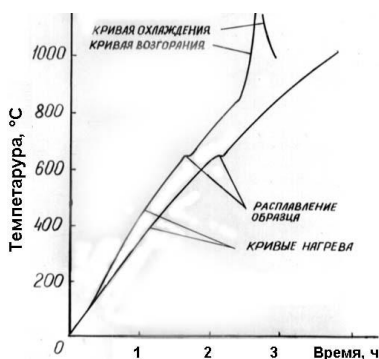


Рис. 11. Кривые нагрева и возгорания образцов сплава ПМБ-2 в смеси аргона и углекислого газа при давлении 10,0 МПа: нагрев в смеси Ar+50%CO₂ (верхняя кривая); нагрев в смеси Ar+80...90%CO₂ (нижняя кривая)

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Твэлы реакторов КС-150 и ТР-1000 отличаются от твэлов водо-водяных реакторов не только применяемыми материалами, но и принципиально. Это твэлы со сцепленной оболочкой и сердечником твэла. Это означает, что при нарушении герметичности выход газовых радиоактивных продуктов деления из под оболочки и проникновение окислителя до сердечника определяется только площадью дефекта или открытой поверхностью.

Поэтому одним из путей повышения живучести твэлов реактора ТР-1000 является повышение коррозионной стойкости материалов сердечника и оболочки. Опыт эксплуатации реактора КС-150 показал, что, несмотря на экспериментальный период эксплуатации этого реактора (5 лет), были получены существенные результаты по живучести ТВС [3, 4].

Проведены поисковые работы по выбору состава урановых сплавов и теплоносителя, в котором материалы твэлов не подвергались бы возгоранию. Такой состав по газу в предварительном порядке выбран и исследован. Это – гелий совместно с СО₂ как возможный теплоноситель, а аргон применялся как моделирующий газ. Получены положительные данные по низкой скорости окисления материалов твэлов и повышению температуры или отсутствию возгорания.

В этом случае многие требования предельной безопасности к реактору ТР-1000, охлаждаемому гелием в смеси с углекислым газом, могли бы быть удовлетворены.

Причины и механизмы возгорания магния и урана представляют интерес как с точки зрения техники, так и из-за желания понять закономерности процессов. Сплав магния с 2% Ве имеет очень высокую коррозионную стойкость в СО₂, вследствие добавки бериллия, в то время как на уране и урановых сплавах защитные оксидные плёнки не образуются, и процесс их окисления описывается линейными закономерностями.

При повышенных температурах металлические образцы подвергаются быстрому окислению и горению, если количество тепла, выделяющегося при химической реакции окисления, будет превышать количество тепла, уходящего через покрывающий образец оксидный слой в окружающее его пространство. В этом случае температура на межфазной границе «металл–оксид» повышается, что увеличивает скорость реакции, а это, в свою очередь, повышает температуру образца. В конце концов, наступает сильное окисление, которое мы называем горением.

Математически баланс энергии при начале горения можно выразить формулой:

$$\Delta H > \Delta Q,$$

где ΔH – количество тепла, выделяющегося при химической реакции окисления; ΔQ – количество тепла, уходящего через покрывающий образец оксидный слой в окружающее его пространство.

В работе [5] отмечается, что пирофорными являются те металлы, которые обладают низкой энергией активации окисления E (табл. 3). Так для урана при температуре 350 °С она равна 14,5 ккал/(г·ат.); для магния – 17,0...20,0 ккал/(г·ат.), для циркония при 700...1050 °С – 45 ккал/(г·ат.), для титана при 700...900 °С – 53,0 ккал/(г·ат.), для никеля 41,0 ккал/(г·ат.). Следует при рассмотрении вопросов возгораемости металлов учитывать и характер оксидных пленок, упругость паров металла, а также свойства газовой среды; концентрацию окислителя в зоне окисления, геометрию образца; соотношение между его объемом и площадью поверхности; теплопроводность металла и оксида и ряд других факторов.

Температуры начала возгорания металлов являются не физическими характеристиками данного металла, а функциями многих внешних параметров, и они соответствуют именно тем сочетаниям условий, в которых происходит процесс нагревания вещества.

Таблица 3

Максимальные температуры пламени при горении металлов [5]

Металл	Al	Mg	Be	Zr	Fe	Ca	K
Температура, К	3800	3350	4300	4800	3000	3800	1700

Если температура образца превышает температуру печи (примерно на 100 °С), то здесь можно уже говорить о быстром окислении, хотя если в этом случае внешний источник нагрева убрать, то температура образца упадет, произойдет затухание. Быстрое окисление может перейти в горение в том случае, если разница температур образца и печи будет составлять более 100...150 °С. Тогда температура образца может повыситься до 1000...1200 °С и вы-

ше. Если у металла высокая упругость паров, то горение переходит в воспламенение, наблюдается образование пламени (например у магния или алюминия). У металлов с низким равновесным давлением паров образование пламени при температурах до 1000...1200 °С не происходит.

Ввиду качественного характера процессов горения и воспламенения, зависимости их от внешних факторов, различия между ними условны, четких

температурных определений по этому вопросу не существует, однако обозначения в терминологии (возгорание, воспламенение и горение металлов (сплавов)) позволяют описывать экспериментальные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы процессы окисления и возгорания магниевых сплавов ПМБ-2 и ПМБ-2АЦ в углекислом газе при давлениях 0,1; 1,0 и 10,0 МПа и влажности 0,1; 0,2 и 2%.

Возгораемость изучена при нагреве со скоростью 300...400 °С/ч и при длительных выдержках на заданных температурах.

Нижний предел начала возгорания сплавов магния при быстром нагреве составляет 750...790 °С при влажности 0,1...2,0% и давлении углекислого газа 0,1...10,0 МПа.

В экспериментах с выдержкой при постоянных температурах 660 и 700 °С в CO₂ с влажностью 0,1...0,2% H₂O при p = 10,0 МПа возгорание сплавов не происходит, в то время как при влажности CO₂ 2% образцы начинают воспламеняться при 660 °С после 0,5...1,0 ч экспозиции.

При температурах, ниже температуры плавления магния, возгорание исследуемых Mg-Be-сплавов не происходит при всех параметрах эксперимента.

2. Определены скорости окисления малолегированных сплавов урана состава КС и ТР и сплавов повышенного легирования добавками Zr (до 5%), Nb (до 2%), Mo (до 1,5...2%) в углекислом газе с влажностью 0,1 и 2%.

Показано, что скорости окисления урановых материалов в CO₂ при влажности 0,1 и 0,2% близки, а при влажности 2% возрастают в 2–3 раза. Закономерности окисления урановых сплавов описываются линейными зависимостями от времени.

3. Показано, что возгорание сплавов Mg-Be и урана в малом потоке CO₂ (со скоростью 0,01...0,05 м/с) происходит при близких температурах, как и без потока в стационарном газе, но при подаче потока со скоростью 1...2 м/с саморазогрев прекращается, и воспламенение материалов не происходит.

4. Изучены перегревы образцов урановых твэлов с Mg-Be-оболочкой. Показано, что перегревы макетов выше температуры плавления оболочки вызывают оплавление и стекание материала покрытия в нижние части макетов. При выдержке в течение 2,5 ч при 730...750 °С наблюдали саморазогрев и локальное загорание образцов твэлов.

До температуры плавления сплава магния (651 °С) на макетах при выдержках до 2 ч и более возгораний не наблюдалось.

5. Предельной температурой, выше которой урановые твэлы могут выйти из строя путём разрушения оболочки, является 651 °С, когда происходит оплавление оболочки. Дальнейший перегрев до температур 660...700 °С может вызвать возгорание материала твэлов и взаимодействие с контактирующими материалами.

6. В смеси подобранного состава (CO₂ + 80%Ar) не возгораются магниевые и урановые сплавы до исследованных температур интервала 900...1000 °С, сохраняя в то же время коррозионную стойкость при рабочих температурах твэлов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики определения температуры начала горения и воспламенения сплавов магния и урана при нагреве на воздухе, в углекислом газе, аргоне и смеси аргона и CO₂.

2. Определены температуры перехода процессов окисления в начало горения и воспламенения в зависимости от состава и влажности газов.

3. Смесь He + 10...20%CO₂, в которой материалы сохраняют высокую коррозионную стойкость и не возгораются, можно рекомендовать для использования в газовых реакторах типа КС-150 и ТР-1000.

4. Результаты работы могут быть использованы при анализе аварийных ситуаций в атомных реакторах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.И. Алиханов, В.В. Владимирский, П.А. Петров, П.И. Христенко. Тяжеловодный энергетический реактор с газовым охлаждением // *Атомная энергия*. 1956, №1, с. 5-10.

2. П.И. Христенко, П.А. Петров, В.А. Митрополевский, К.Д. Синельников, В.Е. Иванов, В.Ф. Зеленский. Прутковый тепловыделяющий элемент для тяжеловодного энергетического реактора // *Труды Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии*. 1958.

3. К.Д. Синельников, В.Е. Иванов, В.Ф. Зеленский. Разработка магниевобериллиевого сплава для оболочек пруткового тепловыделяющего элемента // *Труды Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии*. 1958.

4. В.Ф. Зеленский, И.А. Петельгузов. Кинетика и механизм окисления магниевобериллиевых сплавов // *Высокотемпературная коррозия и методы защиты от неё*. М.: «Наука», 1975, с. 33-43.

5. Р. Дарра, П. Баке, Д. Леклерк. 3-й Коллоквиум по металлургии и коррозии в Сакле (Франция) 29–30 июня 1959 г. // *Коррозия металлов* / Под ред. А.П. Зефирова. М.: «Металлургия», 1964, с. 69.

Статья поступила в редакцию 17.09.2015 г.

ОКИСЛЕННЯ ТА ГОРІННЯ СПЛАВІВ МАГНІЮ ТА УРАНУ

І.А. Петельгузов

Приведені дані про дослідження процесів корозії та загорання при підвищених температурах деяких конструкційних та паливних матеріалів, раніше розроблених для газоохолоджуваних (CO₂) з важководним сповільнювачем нейтронів реакторів типу КС-150 та ТР-1000. У роботі описуються методика, обладнання, результати дослідження корозійно-стійкого магнієвого сплаву з берилієм, уранових сплавів підвищеної корозійної стійкості, які використовувались у конструкції таких реакторів. Наведені температури та умови переходів сплавів із корозійно-стійкого стану в стадії інтенсивного окислення та горіння. Робота представляє інтерес у зв'язку з вивченням можливих аварійних ситуацій в атомних реакторах.

THE OXIDATION AND COMBUSTION ALLOYS OF MAGNESIUM AND URANIUM

I.A. Petelguzov

In article are brought given about study of the processes to corrosions and inflammation under raised temperature some construction and fuel material under development earlier for high-water gas-cooled (CO₂) reactor by types KS-150 and TR-1000. In work is described methods, equipment and results of the study magnesium alloy with beryllium and uranium alloys, raised corrosion stability, which were used in designs such reactors. They are determined temperatures and condition of the transition from corrosion stability to the condition in stage of the intensive oxidation and combustions. Work has on interest in connection with study of the different sort of the possible emergencies in atomic reactors.