

ления у облученного при -196°C плутония скорее всего следует объяснить изменением температурнозависимой части сопротивления, а именно понижением скорости роста сопротивления с температурой в интервале $0-77^{\circ}\text{K}$ у образцов облученного плутония (см. рис. 1). Ввиду отсутствия экспериментов при более низких (гелиевых) температурах сделанное выше заключение пока следует считать условным.

Дефекты, создаваемые облучением и вызывающие изменение электросопротивления, легко отжигаются в основном уже при -120°C . Однако это, по-видимому, относится только к тем дефектам, которые, воздействуя на температурнозависимую часть электросопротивления, вызывают снижение $\Delta R/R$ при температурах, близких к -196°C . После отжига при 28°C в течение 17,5 ч электросопротивление оказывается несколько выше, чем оно было в исходном состоянии, и зависит от дозы облучения (см. рис. 3). Поэтому не исключено, что часть дефектов, вызывающих повышение нуле-

вого электрического сопротивления, сохраняется до комнатной температуры.

Следует иметь в виду, что использовавшийся плутоний содержал $\sim 0,85$ ат. % примесей, поэтому можно предположить, что аномальное поведение (снижение ρ при облучении) связано с какими-либо фазовыми переходами. Однако данные по низкотемпературному отжигу находились бы в противоречии с такой гипотезой.

Авторы благодарны Л. М. Киселеву и С. Н. Никольскому за помощь в осуществлении эксперимента.

Поступила в Редакцию 2/VII 1969 г

ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Raetsky, J. Nucl. Mat., 21, 109 (1967).
2. Д. А. Ли и др. В сб. «Плутоний». М., Атомиздат, 1964, стр. 34; Т. А. Санденау, С. Е. Альсен. Там же, стр. 47.
3. С. Т. Кнобеевский. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
4. R. Elliott, C. Olsen. J. Appl. Phys., 35, 1925 (1964).

Переход продуктов коррозии цинка из кипящей воды в пар и распределение активной составляющей по контуру кипящего реактора ВК-50

О. И. МАРТЫНОВА, А. И. НАЗАРОВ, Ю. В. ЧЕЧЕТКИН,
И. Г. КОБЗАРЬ, Ю. Ф. САМОЙЛОВ, Т. И. ПЕТРОВА

УДК 621.039.534.44:620.193.23

Для одноконтурных АЭС с кипящими реакторами особое значение имеет разработка комплекса условий, обеспечивающих остаточную минимальную загрязненность пароконденсатного тракта радиоактивными изотопами. Загрязненность эта обусловлена главным образом наведенной активностью продуктов коррозии и негазообразными продуктами деления. Такие вопросы, как выбор конструкционных материалов контура, разработка надежного водного режима и очистка пара реактора, должны найти свое оптимальное решение при проектировании кипящих реакторов. Так, например, известно, что наличие меди в сплаве, пошедшем на изготовление подогревателей АЭС «Дрезден», привело к тому, что основную активность в воде реактора дал короткоживущий изотоп Cu^{64} ($T_{1/2} = 12,8$ ч) [1]. То же самое наблюдается на АЭС «Гундремминген» (ФРГ) [2]. Значительная активность воды реактора EBWP возникла от продуктов коррозии холостых имитаторов твэлов [3] и т. п. В связи с этим большой инте-

рес представляет распределение изотопов, дающих основной вклад в остаточную активность контура на примере отечественного кипящего реактора ВК-50.

Описание и схема установки ВК-50 приведены в работе [4]. Общая поверхность перлитной стали, контактирующая с теплоносителем первого контура, составляет около 4000 м^2 , поверхность нержавеющей стали (без петель парогенератора) — 1750 м^2 , поверхность латуни (без технологического конденсатора) — около 9100 м^2 . В табл. 1 приведен изотопный состав основных радиоактивных продуктов коррозии в паре реактора в один из периодов работы установки (1966 г.), определявший остаточную активность пароконденсатного тракта. Из таблицы следует, что основной вклад в долгоживущую активность пара вносит изотоп Zn^{65} .

Значительный вынос продуктов коррозии цинка из воды в паровую фазу и зависимость этого выноса от pH водной фазы был установлен и в стендовых опытах; последнее можно объяс-

Состав основных радиоактивных загрязнений пара реактора

Таблица 1

Изотопы	Период полураспада, $T_{1/2}$	Средняя величина активности пара реактора, <i>кюри/кг</i>
F18	1,9 ч	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Cu ⁶⁴	12,9 ч	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Na ²⁴	15 ч	$1 \cdot 10^{-8}$
I ¹³¹	8,05 дня	$5,8 \cdot 10^{-9}$
Zn ⁶⁵	245 дней	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Fe ⁵⁹	45 дней	$3,0 \cdot 10^{-10}$
Ba ¹⁴⁰	12,8 дня	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Sr ^{89, 90, 91}	—	$8,5 \cdot 10^{-9}$
Mn ⁵⁶	2,6 ч	$5,3 \cdot 10^{-8}$
Co ⁶⁰	5,3 года	$5,3 \cdot 10^{-10}$
Mo ⁹⁹	6,7 ч	$2,4 \cdot 10^{-9}$

нить физико-химическими свойствами продуктов коррозии — гидратированной окиси цинка, представляющей собой амфотерное соединение. Наличие амфотерных свойств у гидроокиси цинка предопределяет существование так называемой изоэлектрической точки, т. е. такого значения pH воды, при котором степени диссоциации (α) этого соединения по кислотному и основному типам равны, и оно существует, следовательно, преимущественно в форме молекул. Однако связь электронейтральных молекул с водой значительно меньше, чем заряженных частиц — ионов. Поэтому переход в пар молекул за счет растворимости осуществляется гораздо легче, чем переход ионов. Максимальное значение видимого коэффициента распределения ($K_p^{вид}$) между паром и водой наблюдается по этой причине именно в изоэлектрической точке. Зависимость доли недиссоциированных молекул ($1 - \alpha$) от pH отражает характер зависимости $K_p^{вид}$ от pH воды; при любом давлении молекулярный коэффициент распределения ($K_p^{мол}$) соответствует максимуму на кривой зависимости $K_p^{вид} = f(pH_{воды})$.

Исследование $K_p^{вид}$ продуктов коррозии цинка в широком диапазоне изменений pH воды были проведены на стенде барботажного типа [5] при давлении 180 *ата* ($t_s = 355^\circ C$) и 100 *ата* ($t_s = 310^\circ C$). Величина $K_p^{вид}$ определялась непосредственным измерением концентраций цинка в воде и сухонасыщенном паре ($W = 10^{-5}\%$).

На рис. 1 представлена зависимость $K_p^{вид}$ продуктов коррозии цинка от pH воды при давлениях 180 и 100 *ата*. Из рисунка следует,

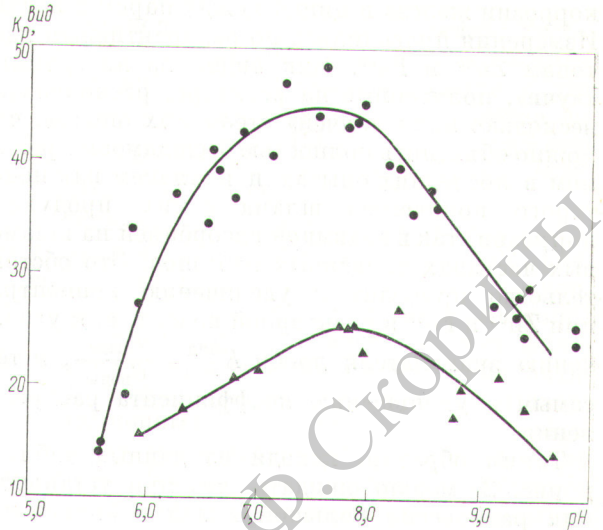


Рис. 1. Зависимость $K_p^{вид}$ продуктов коррозии цинка от pH при давлениях 180 (●) и 100 (▲) *ата*.

что максимальное значение $K_p^{вид}$ при 180 *ата* находится в интервале значений $pH = 7,1 \div 8,0$ и равно $\sim 0,45$; при 100 *ата* — в интервале значений $pH = 7,6 \div 8,1$ и равно $\sim 0,25$.

Необходимо отметить, что $K_p^{вид}$ продуктов коррозии цинка в диапазоне $pH = 6,6 \div 8,3$ превышает $K_p^{вид}$ окислов железа (рис. 2) в интервале значений $pH = 6,9 \div 10,0$.

Для сравнения на «лучевую» диаграмму (см. рис. 2), дающую возможность надежной экстраполяции, нанесены также полученные на реакторе ВК-50 значения $K_p^{вид}$ продуктов

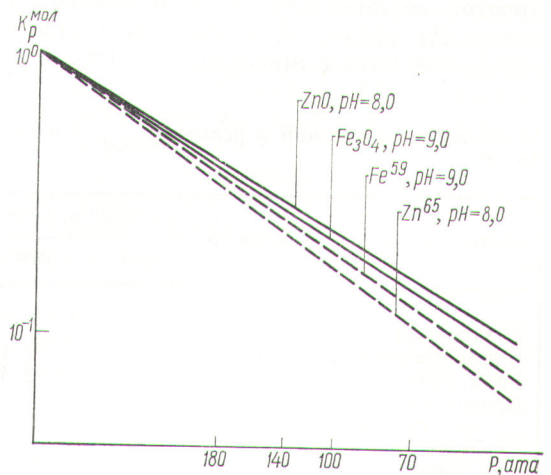


Рис. 2. Сравнение видимых коэффициентов распределения Zn^{66} и Fe^{59} :

— данные стендовых опытов; - - - - данные, полученные на реакторе ВК-50.

коррозии железа и цинка между паром и водой. Измерения проводились по радиоактивным изотопам Zn^{65} и Fe^{59} . Как видно из диаграммы, «лучи», полученные на реакторе, расположены несколько ниже «лучей» стендовых опытов, что можно объяснить полностью бесшламовым режимом в последних опытах и наличием как некоторого количества шлама самих продуктов коррозии, так и взаимной адсорбцией на шламовых частицах указанных изотопов. Это обстоятельство приводит к увеличению концентрации Zn^{65} и Fe^{59} в реакторной воде, т. е. к увеличению знаменателя дроби $K_p^{вид} = \frac{C_{пара}}{C_{воды}}$, и тем самым к уменьшению коэффициента распределения.

Таким образом, исходя из данных табл. 1 и рис. 2, можно ожидать, что при установлении равновесия большой вклад в активность пароконденсатного тракта при остановке реактора будет вносить изотоп Zn^{65} .

Рассмотрение фактических данных о распределении Zn^{65} в контуре реактора ВК-50 дает следующую картину. В табл. 2 приведены сведения об активности отложений на конструктивных узлах, находящихся в корпусе реактора (по состоянию на 23 мая 1966 г., т. е. 29 000 эффективных часов работы реактора). Как следует из таблицы, активность Zn^{65} является преобладающей.

Сравнительно высокая активность отложений на дренажной линии — сепараторе низкого давления ($3,5 \cdot 10^{-8}$ кюри/см²) — указывает на эффективную очистку пара в сепараторе от Zn^{65} . Это является результатом не только простой осушки пара за счет сепарации примерно 4% влаги, образовавшейся при дросселировании пара с примерно 70—100 до 32 атм,

Активность отложений в реакторе ВК-50

Таблица 2

Место и способ отбора пробы	Активность, кюри/см ²	
	Zn^{65}	$Fe^{59} + Co^{60}$
Внутренняя поверхность крышки реактора (мазок)	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$\sim 1 \cdot 10^{-9}$
Блок КГО (мазок)	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Привод СУЗ:		
втупка (образец)	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1 \cdot 10^{-9}$
теплоизоляция (образец)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$10^{-9} \div 10^{-7}$
гайка привода (мазок)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
штанга привода (мазок)	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$

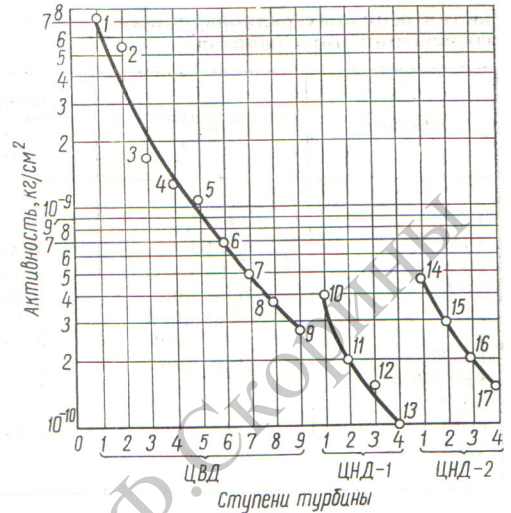


Рис. 3. Распределение отложений Zn^{65} по ступеням турбины и точкам измерений.

но и результатом самопромывки пара упомянутой жидкой фазой. Эффект этой самопромывки существен и значительно превышает эффект простой осушки, предназначенной для снижения концентрации в паре соединения с высоким значением $K_p^{вид}$.

Большой практический интерес представляло исследование содержания Zn^{65} в отложениях на отдельных участках турбины. Для этого производился отбор проб отложений как путем снятия продуктов коррозии с поверхности оборудования методом скребка, так и с помощью четырехкратных последовательных мазков. Отложения отбирались с периферийных частей лобовых поверхностей лопаток турбины; несколько проб были также исследованы по длине лопатки. На рис. 3 показан характер изменения интенсивности отложений цинка на лопатках турбины, измеренной по активности Zn^{65} .

Во всех случаях интенсивность отложений, измеренная по активности Zn^{65} , на единицу площади лопаток турбины превышала интенсивность отложений (активность) железа. Максимальная интенсивность отложений цинка наблюдалась на участке наибольшего дросселирования пара.

Величина отложений цинка по длине лопатки росла от ее основания ($7 \cdot 10^{-11} \div 1 \cdot 10^{-10}$ кюри/см²) к вершине (до $1,5 \cdot 10^{-10}$ кюри/см²). После 6400 эффективных часов работы реактора суммарная активность Zn^{65} в турбине и конденсаторе турбины ориентировочно составляла 0,17 кюри.

Распределение активности Zn^{65} в отложениях по узлам турбины

Таблица 3

Узлы	Поверхность, м ²	Процент от общей площади	Активность, кюри	Процент от суммарной активности
ЦВД	77,6	0,9	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,2
ЦНД	502,4	5,8	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,3
Сепаратор турбины	60,6	0,7	$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,04
Трубопровод от ЦВД к ЦНД	191,0	2,2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,09
Корпус конденсатора	400	4,6	$7,2 \cdot 10^{-3}$	4,3
Трубки конденсатора	7370	83,5	$1,58 \cdot 10^{-1}$	94,0

Распределение активности по отдельным узлам турбины представлено в табл. 3. Из нее следует, что значительная доля активности цинка сосредоточена на трубках конденсатора, что можно объяснить благоприятными для осаждения окислов цинка гидродинамическими (малые скорости движения теплоносителя, разная поверхность и т. д.) и физико-химическими (снижение растворимости в паре низких параметров) условиями в конденсаторе.

Данные о мощности излучения γ -полей (в мр/ч) от отдельных конструктивных частей турбины представлены ниже:

Корпус дроссельного клапана турбины	0,2
Корпус ЦНД	0,2
Корпус эжектора	0,2
Корпус конденсатора турбины	0,2—0,3
Трубопровод конденсатного насоса	0,5—0,7
Трубопровод на входе питательного насоса	2,0—4,2

Измерение проводилось переносными приборами типа ПМР-1М и РУИ-1 через 48 ч после останова турбины.

Для сравнения ниже приведена мощность γ -излучения (мр/ч) на энергетическом одноконтурном кипящем реакторе [6]:

У сепаратора пара	0,5
У главного паропровода	0,2
У днища конденсатора	0,2
В горячей части конденсатора	2,0

Величина γ -полей остаточного радиоактивного загрязнения у турбины АЭС «Биг-Рок-Пойнт» мощностью 240 Мвт после первого года эксплуатации не превышала 1 мр/ч [7]. Активность Zn^{65} и Fe^{59} в отложениях деаэра-

тора установки ВК-50 составляла: $Zn^{65} - 2,9 \cdot 10^{-7}$ кюри/г сухого осадка; $Fe^{59} - 2,0 \times 10^{-8}$ кюри/г сухого осадка. Вместе с тем в 1 г сухого осадка, отобранного с днища деаэратора в апреле 1966 г., содержалось (в мг/г): Fe — 500, Co — 0,24, Zn — 0,26, Cr — 0,183, Cu — 1,09.

Накопление наведенной активности продуктов коррозии в конденсатно-питательном тракте можно предупредить путем очистки конденсата, что в значительной мере позволит локализовать примеси на ионообменных фильтрах. Однако при хорошо отработанном оптимальном водном режиме и соответствующих конструкционных материалах, видимо, нецелесообразно осуществлять 100%-ную очистку конденсата. Кроме того, установка фильтров за конденсатными насосами не полностью исключает загрязнение конденсатора и турбины.

Как показывает зарубежный опыт, при работе реактора с частично разгерметизированными твэлами может наблюдаться повышенная активность ионообменных колонок. Оптимальным способом очистки от негазообразных радиоактивных примесей пароконденсатного тракта является очистка конденсата и выходящего из реактора пара, в том числе его промывка и осушка от капельной влаги в сепараторе.

Рассмотрение вклада активности, переносимой с влагой, в суммарную радиоактивную загрязненность пара по Zn^{65} показывает следующее. Если принять $K_p^{вид} \approx 0,16$ (при рН = 8,2 и давлении 70 ата), то радиоактивная загрязненность пара, обусловленная влажностью 0,1% (механический унос), практически не влияет на общую радиоактивную загрязненность пара. При влажности 1% механический унос составляет менее 10% общей радиоактивной загрязненности.

Таким образом, загрязнение пара цинком за счет растворимости существенно сказывается на суммарном загрязнении пароконденсатного тракта АЭС уже при 70 ата. При повышении давления растворимость цинка возрастает, как известно, еще больше. Радикальным способом снижения концентрации растворенного в паре цинка является промывка пара реактора. Что касается конструкционных материалов тракта, то изготовление трубок подогревателей низкого давления и верхних трубок конденсатора из нержавеющей стали позволило бы исключить присутствие цинка в воде реактора и пароконденсатном тракте и значительно снизить остаточную активность контура.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Рациональный подбор конструкционных материалов существенно сказывается на остаточной активности пароконденсатного тракта кипящих реакторов.

2. Выход продуктов коррозии цинка в паровую фазу зависит от водного режима реактора и обусловлен при влажности $\leq 1\%$ и давлении 70 *ата* в основном растворимостью соединений цинка в паре.

3. Приведенные данные по уровню γ -полей от отдельных конструктивных узлов турбоагрегата, указывают на их хорошую ремонтоспособность.

Поступила в Редакцию 5/V 1969 г.
В окончательной редакции 2/II 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Brutschy. Corrosion of Reactor Materials. Proc. of Conf. Held in Salzburg, 4—8 June, 1962.
2. H. Schroeder. Dampfreinheitsmessungen im Kraftwerk Gundremmingen, VGB — Speisewassertagung. Essen, 1967.
3. P. Cohen. Nucleonics, 16, № 8, 122 (1958).
4. О. И. Мартынова и др. «Атомная энергия», 23, 305 (1967).
5. Доклады научно-технической конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1966—1967 г. Сборник МЭИ, 1967.
6. N. Roberts. Selected Operating Experience of Power Reactors. USAEC Reports TID-13305, 1961.
7. R. Haueter et al. Nucleonics, 22, № 11, 41 (1964).

Влияние кислорода на коррозию сталей в паро-водяных потоках при температуре 280 °С

К. А. НЕСМЕЯНОВА

Для ликвидации кислорода, растворенного в воде и паре теплоэнергетических установок, обычно применяют деаэратеры, остаточное количество (порядка 0,02—0,01 мг/кг O_2) связывают добавлением химикатов. Кислород, растворенный в водных средах, может выступать в качестве катодного деполяризатора и способен в некоторых случаях поддерживать процесс растворения железа на аноде. Утвердившееся мнение о вреде присутствия кислорода в котельных установках повлекло за собой решение применить для строительства АЭС с водяным теплоносителем исключительно аустенитные нержавеющие стали. Однако в ряде работ [1—3] показано, что кислород способен проявлять и второе свое свойство — быть пассиватором для железных сплавов в водных средах. Полупромышленные испытания коррозионной стойкости образцов сталей в стендах и петлях кипящих реакторов [4—9] показали, что присутствие кислорода в чистой воде, паре и паро-водяной смеси при температурах 280—300 °С не вызывает усиленной местной и общей коррозии углеродистых сталей.

Это можно объяснить тем, что защитные пленки, возникающие в присутствии кислорода на железных сплавах в высокотемпературных воде, паре и паро-водяной смеси, состоят не из магнетита, образующегося в деаэрированных средах [10, 11], а из γFe_2O_3 , называемого магемитом [12—15]. Последний имеет такую

же шпинельную структуру, что и магнетит,

с тем отличием, что вакансии в решетке этой структуры (обуславливающие возможность диффузии ионов металла в агрессивную среду и кислородсодержащих ионов среды к металлу) замещены протонами, а ионы двухвалентного железа окислены до трехвалентного. Магемит очень плотен и имеет хорошую адгезию по отношению к металлу. Пленка магемита обладает магнитными свойствами, но электрическое сопротивление ее на несколько порядков выше, чем пленки магнетита.

С целью уточнения влияния кислорода на коррозионное поведение конструкционных сталей в высокотемпературных паро-водяных средах было проведено несколько серий опытов при температуре 280 °С, в которых одновременно испытывались нержавеющие стали аустенитной и углеродистые — перлитной структуры параллельно в средах деаэрированных и содержащих кислород.

Экспериментальная часть

Для испытаний в воде под давлением использовался стенд с объемом основной циркуляционной петли ~ 100 л. Испытания в паре и паро-водяной смеси проводились в прямом стенде при расходе пара ~ 500 кг/ч. Все детали обоих стендов выполнены из стали 1X18H9T.

Оба стенда были снабжены специальными устройствами для подпитки сред кислородом.