

Таблица 3

Накопление ^{232}U в ториевой зоне воспроизводства быстрого реактора и ториевом бланкете гибридного реактора, г $^{232}\text{U}/\text{т } ^{233}\text{U}$

Максимальное накопление ^{233}U (с учетом ^{233}Pa в облученном тории), кг $\text{U}/\text{т Th}$	Зона воспроизводства быстрого реактора	Бланкет гибридного реактора [11]	Максимальное накопление ^{233}U (с учетом ^{233}Pa в облученном тории), кг $\text{U}/\text{т Th}$	Зона воспроизводства быстрого реактора	Бланкет гибридного реактора [11]
1,0	1	1300	6,0	15	7500
3,0	5	4300	10	26	$> 10^4$
5,0	11	6000			

чений, характерных для концентрации ^{232}U в ^{233}U в ториевом топливном цикле $(10-100) \cdot 10^{-4}\%$. Расчеты показывают, что указанные соотношения существенно не изменяются с переносом накопления в периферийные слои бланкета. В то же время скорость накопления плутония, рассматриваемая как один из основных критериев целесообразности разработки гибридных реакторов [5], существенно снижается.

Ториевый топливный цикл. С точки зрения перспектив развития ядерной энергетики в отдаленном будущем представляет интерес анализ накопления ^{233}U в различных типах реакторов-размножителей. По опубликованным данным, современный уровень промышленности внешнего топливного цикла позволяет использовать ^{233}U с содержанием $^{232}\text{U} \sim (1-10) \cdot 10^{-4}\%$ [10]. В будущем считается принципиально возможной переработка топлива с содержанием $^{232}\text{U} \sim (300-400) \cdot 10^{-4}\%$ [11]. В дальнейшем изложении будем ориентироваться на этот уровень содержания ^{232}U как на предельно допустимый. В этом случае, как видно из табл. 3, уровень накопления ^{233}U в ториевой зоне воспроизводства практически неограничен. В то же

время в ториевом бланкете гибридного реактора допустимое максимальное накопление ^{233}U не должно превышать $\sim 0,3$ кг $^{233}\text{U}/\text{т Th}$ (20 дней облучения). Столь низкий уровень накопления (на порядок ниже содержания ^{235}U в отвальном уране) не только примерно в 100 раз увеличит необходимый объем химической переработки, но и потребует практически непрерывной перегрузки бланкета. При достижении экономически приемлемого накопления ^{233}U в тории (~ 10 кг $^{233}\text{U}/\text{т Th}$) концентрация ^{232}U в ^{233}U превысит 1%. Это значительно больше равновесной концентрации ^{232}U в ^{233}U для ториевых реакторов на тепловых нейтронах [11].

Авторы благодарны А. С. Кривцову, А. Н. Соснину и В. Н. Соснину за помощь в проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакуменко О. Д. «Атомная энергия», 1978, т. 44, вып. 2, с. 140.
2. Tasaka K. e.a. «J. Nucl. Sci. and Technol.», 1977, v. 14, N 7, p. 519.
3. Кочетков Л. А., Багдасаров Ю. Е. Design, Construction and Operating Experience of Demonstration LMFBR. Vienna, IAEA, 1978, p. 79.
4. Горностаев Б. Д. В кн.: Труды II Советско-американского семинара «Синтез — деление». М., Атомиздат, 1978, с. 94.
5. Велихов Е. П. и др. «Атомная энергия», 1978, т. 45, вып. 1, с. 3.
6. Шаталов Г. Е. Препринт ИАЭ-2832. М., 1977.
7. Николайшвили Ш. С. и др. В кн.: Сб. докл. симп. страд — членов СЭВ «Состояние и перспективы работ по созданию АЭС с реакторами на быстрых нейтронах». Т. 2. Обнинск, изд. ФЭИ, 1968, с. 75.
8. Бобков Ю. Г., Кривцов А. С. В кн.: Ядерно-физические исследования в СССР. Вып. 27. М., ЦНИИатоминформ, 1978, с. 15.
9. Howerton R. e.a. The LLL Evaluated Nuclear Data Library (ENDL). UCR-L-5040, LLL 1976.
10. «Rev. Mod. Phys.», 1978, v. 50, N 1, p. 2.
11. Марин С. В. «Атомная техника за рубежом», 1978, № 5, с. 3.

Поступило в Редакцию 28.09.79

УДК 621.039.553:36:620.193.477

ЯГР-спектроскопия как метод анализа фазового состава коррозионных отложений на АЭС

СЕДОВ В. М., КРУТИКОВ П. Г., КОНСТАНТИНОВ Е. А., ШИШГУНОВ В. А., АФАНАСЬЕВ А. А.

Процессы отложения твердых коррозионных продуктов на рабочих поверхностях систем и оборудования АЭС во многом определяют ее работоспособность в целом. Исследования природы и характера этих процессов неразрывно связаны с решением таких проблем, как организация оптимального водно-химического режима и мер по его поддержанию, химические отмычки и дезактивация оборудования, прогнозирование радиационной обстановки и т. п. В свою очередь, создание полной картины физико-химических процессов, протекающих в системе конструкционный материал — теплоноситель, одним из результатов которых является образование твердых коррозионных продуктов, невозможно без детального знания химического, изотопного и фазового состава последних.

Для получения требуемой информации в настоящее время наряду с чисто химическими существуют физические и физико-химические методы анализа: рентгеновская спектроскопия, электронная спектроскопия для химического анализа, электронография, ядерная γ -резонансная

спектроскопия (ЯГРС) и др. [1—4]. Условия промышленного производства, безусловно, предъявляют свои требования к выбору комплекса методов для проведения такого рода анализов. Центральная лаборатория АЭС должна использовать совокупность методов, достаточно простых в обслуживании и в то же время позволяющих быстро и надежно получать необходимую информацию.

Определение химического состава отложений в условиях АЭС в настоящее время целесообразнее всего проводить, основываясь на отработанных методиках качественного и количественного химического анализа [5—7]. Приборное обеспечение методик включает использование стандартной отечественной аппаратуры типа спектрофотометров (СФ-18, СФ-26), фотоколориметров (ФЭК-56, ФЭК-60) и т. п. Методы анализа продуктов коррозионных отложений на содержание в них радионуклидов, определяющих радиационную обстановку на АЭС, в настоящее время развиты достаточно хорошо. Гамма-спектрометры с полупроводниковыми детекторами и анализаторами типа

Таблица 1

Характеристика поверхностных отложений в основных системах АЭС с РБМК-1000

Система и конструкционный материал	Рабочая температура, °С	Отложения на поверхности системы после изготовления	Отложения при эксплуатации системы
Контур многократной петлевой циркуляции Ст. X18Н10Т	285	Cr ₂ O ₃ Термическая окалина [Fe, Ni] O [Fe, Cr] ₂ O ₃ 1—5 г/м ²	γ-Fe ₂ O ₃ [Fe, Ni] O [Fe, Cr] ₂ O ₃ 9,72 г/м ² 4,5 г/м ² Fe ₃ O ₄ —1,5 г/м ² γ-Fe ₂ O ₃ —0,9 г/м ²
Сплав Zr с 2,5 % Паровой тракт Ст. 20	270	Термическая окалина, FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ 250—500 г/м ² Продукты атмосферной коррозии α-FeOOH, γ-FeOOH 50—100 г/м ²	γ-Fe ₂ O ₃ (22 %) α-Fe ₂ O ₃ (61 %) Fe ₃ O ₄ (17 %) 30—50 г/м ²
Конденсатно-питательный тракт Ст. X18Н10Т	30— —160	Термическая окалина Cr ₂ O ₃ ; [Fe, Ni] O [Fe, Cr] ₂ O ₃ 1—5 г/м ²	γ-Fe ₂ O ₃ 10— —30 г/м ²

пни. Следует отметить, что количественная оценка фазового состава требует дополнительных измерений и значительно снижает экспрессность метода. Кроме того, этот метод не позволяет анализировать фазовый состав продуктов коррозии, находящихся в аморфном или мелкодисперсном состоянии, что существенно ограничивает его возможности применительно к АЭС.

Использование для исследований фазового состава твердых коррозионных продуктов современных методов, таких, например, как электронография и электронная спектроскопия для химического анализа, также затруднено,

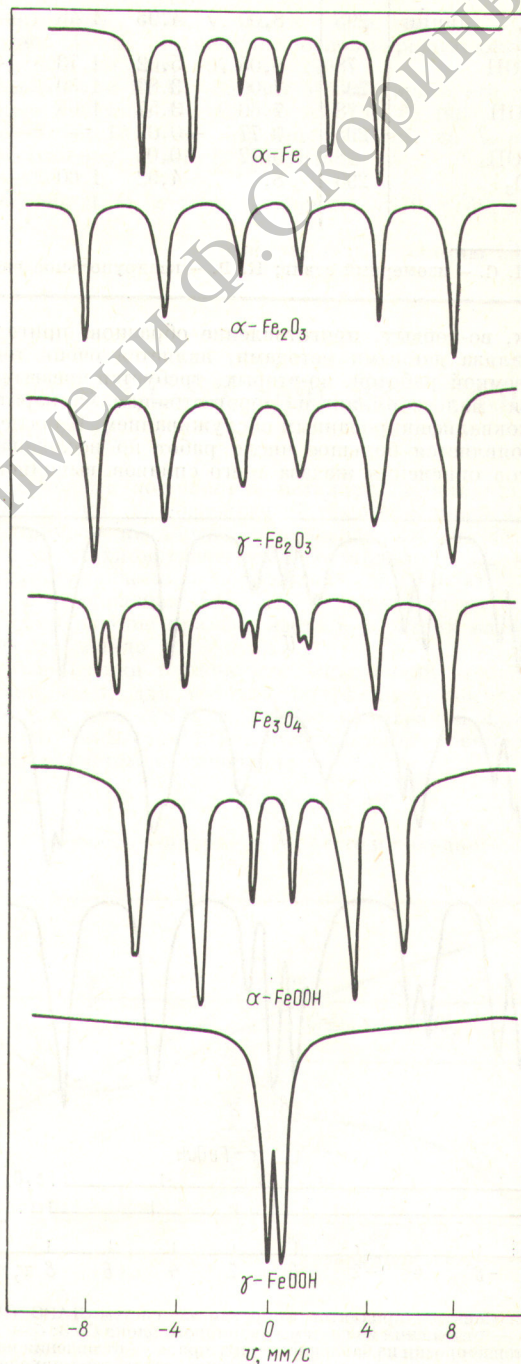


Рис. 1. ЯГР-спектры железосодержащих соединений-стандартов

АИ-1024 и АИ-4096 как штатное оборудование радиометрических лабораторий практически есть на всех АЭС. Наиболее сложный этап анализа твердых коррозионных продуктов заключается в установлении их фазового состава. Поскольку основными конструкционными материалами ядерной энергетической установки являются различные стали, коррозионные отложения на 90—95% представляют собой смесь железосодержащих соединений (Fe₃O₄ — магнетит, α-Fe₂O₃ — гематит, γ-Fe₂O₃ — магемит, α-FeOOH — гётит, γ-FeOOH — лепидокрокит) и лишь незначительная часть представлена другими соединениями, в частности шпинелями типа CrFe_{3-x}O₄, Fe_xCr_{3-x}O₄ и т. д. Это видно при рассмотрении отложений на поверхности оборудования трубопроводов основных систем РБМК-1000 (табл. 1).

Состояние металла и его поверхность оцениваются при каждом останове оборудования, при этом проводится осмотр поверхности, отбор проб отложений, вырезка образцов металла, выемка образцов-свидетелей [8, 9]. Останов блока АЭС на планово-предупредительный ремонт проводится ежегодно в связи с перегрузкой топлива (АЭС с ВВЭР), а при непрерывной работе (АЭС с РБМК) — ежегодный вывод на осмотр всего блока. При осмотре основных систем отбирается ~ 150—200 проб отложений и проводится ~ 50 вырезок металла оборудования и трубопроводов, т. е. с одного блока АЭС необходимо проанализировать 200—250 проб.

Классическим методом проведения фазового анализа является, как известно, метод рентгеновской спектроско-

Параметры спектров ЯГР и положение линий продуктов коррозии железа относительно металлического железа

Соединение железа	T, К	Положение линий в спектрах ЯГР, мм/с						И. С. *, мм/с	К. Р., мм/с	H, кЭ
		1	2	3	4	5	6			
α -Fe	295	5,323	3,083	0,834	-0,834	-3,084	-5,323	0	0	330
α -Fe ₂ O ₃	295	8,12	4,92	1,85	-1,00	-4,03	-7,23	0,44±0,01	0,20±0,05	518±5
Fe ₃ O ₄ , Fe ³⁺ линии	295	8,00	4,92	1,60	-0,80	-4,20	-7,82	0,39±0,0	—	505±10
Fe ₃ O ₄ , Fe ²⁺ линии	295	8,00	4,95	1,46	-0,60	-3,63	-6,82	0,65±0,1	—	450±10
α -FeOOH	78	8,05	5,02	1,73	-0,98	-4,26	-7,55	0,37±0,04	0,21±0,02	493±5
	295	7,00	3,80	1,39	-0,39	-2,82	-4,40	0,48±0,02	0,36±0,04	355±10
β -FeOOH	78	7,60	3,57	1,65	+0,91	-2,82	-5,90	0,37±0,04	0,17±0,03	460±10
	295	0,77	-0,02	—	—	—	—	0,39±0,04	0,75±0,01	0
γ -FeOOH	78	0,72	0,05	—	—	—	—	0,33±0,01	0,780±0,005	0
γ -Fe ₂ O ₃	295	8,00	4,92	1,60	-0,80	-4,20	-7,82	0,39±0,05	0,1±0,1	505±20

* И. С. — изомерный сдвиг; К. Р. — квадрупольное расщепление ядерных уровней; H — магнитное поле (1 Э = 79,5775 А/м).

так как, во-первых, приготовление образцов, пригодных для анализа данными методами, является очень тонкой и трудоемкой работой, во-вторых, требуется чрезвычайно сложная малосерийная и дорогостоящая аппаратура с высококвалифицированным обслуживанием. В последние годы появляется большое число работ по исследованию процессов окисления железа и его сплавов, выполненных

с помощью метода ЯГРС или так называемой мёсбауэровской спектроскопии [4,10—12].

Известно, что фазовый анализ железосодержащих продуктов коррозии основан на возможности посредством ЯГРС обнаруживать и анализировать сверхтонкую структуру ядерных энергетических уровней одного из изотопов железа — ⁵⁷Fe (2% в природной смеси изотопов железа), находящегося в форме того или иного химического соединения. Сущность процессов, лежащих в основе мёсбауэровской спектроскопии, и их физико-математический анализ достаточно хорошо освещены в ряде монографий и статей [4, 13]. Основными компонентами, характеризующими спектры ЯГР, являются изомерный или химический сдвиг, ядерное электрическое квадрупольное расщепление и ядерное магнитное дипольное расщепление. Параметры ЯГР-спектров, характеризующие сверхтонкую структуру ядра ⁵⁷Fe в составе того или иного соединения, строго определены и индивидуальны, что позволяет на их основе проводить качественный и количественный фазовый анализ железоокисных продуктов коррозии.

Идентификация спектров ЯГР исследуемых образцов проводится путем сравнения их с предварительно снятыми спектрами чистых индивидуальных соединений, а также с опубликованными параметрами спектров. Некоторые из спектров соединений-стандартов приведены на рис. 1, а их параметры — в табл. 2.

Количественный анализ отдельных структурных форм железа в смеси продуктов коррозии основан на существовании (в определенных пределах) линейной зависимости площадей ЯГР-спектров от содержания данного элемента в той или иной форме [14]. Чувствительность данного метода анализа фазового состава железосодержащих продуктов коррозионных отложений обычно не ниже 10% (относительное массовое содержание определяемой фазы в гетерогенной смеси продуктов коррозии анализируемой пробы ~ 50—100 мг) при относительной погрешности определения не более 15%. Эти характеристики метода не хуже аналогичных параметров метода рентгеноструктурного фазового анализа даже при использовании дифрактометров.

Широкие возможности ЯГРС были продемонстрированы при исследовании коррозионных процессов в различных режимах, определяемых температурой, составом окислительной среды и свойствами конструкционного материала [9, 11, 15]. В частности, на конструкционных материалах из мягкой стали были обнаружены α -FeOOH, γ -FeOOH и в малом количестве α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. При исследовании процессов термического окисления углеродистых сталей

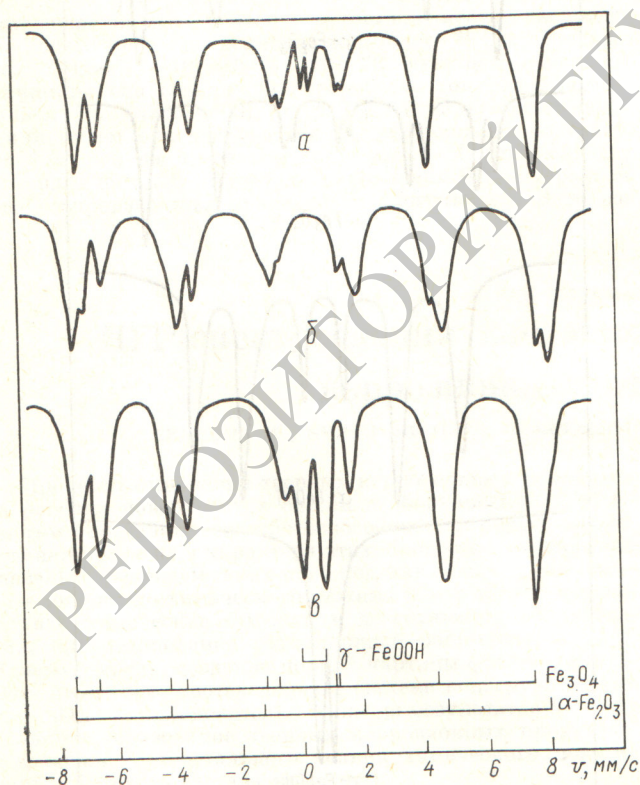


Рис. 2. Спектры продуктов коррозии из систем ЛАЭС (РБМК-1000): а — отложения из системы аварийного блока СУЗ; б — взвесь продуктов коррозии из барабана-сепаратора; в — отложения из паропровода цилиндра высокого давления сепаратора-пароперегревателя

в образующихся тонких окисных пленках были идентифицированы Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$.

Результаты исследований фазового состава продуктов коррозии конструкционных материалов различных систем и оборудования АЭС, выполненные методом ЯГРС, вполне объяснимы при рассмотрении процессов их образования и согласуются с данными, полученными другими методами, в частности рентгеновской спектроскопией (рис. 2) [11, 15]. Для святия спектров ЯГР в настоящее время используются γ -резонансные спектрометры ЯГРС-4М, выпускаемые нашей промышленностью серийно. Эти приборы просты в обслуживании и надежны в эксплуатации.

Таким образом, для фазового анализа железосодержащих продуктов коррозии в условиях действующих АЭС целесообразно рекомендовать метод ядерной γ -резонансной спектроскопии, а спектрометры ЯГРС-4М — в качестве оборудования радиометрических лабораторий АЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковба Л. М., Трунов Ц. К. Рентгенофазный анализ. М., Изд-во МГУ, 1976.
2. Акимов А. Г. «Защита металлов», 1976, т. 12, с. 6.
3. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия. М., «Мир», 1971.

4. Вертгейм Г. Эффект Мёссбауэра. М., «Мир», 1966.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1969.
6. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. П. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1974.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1971.
8. Крутиков П. Г. и др. «Теплоэнергетика», 1978, т. 6, с. 13.
9. Седов В. М. и др. «Атомная энергия», 1979, т. 46, вып. 1, с. 23.
10. Акареян Б. М. и др. «Заводск. лаборатория», 1975, т. 9, № 41, с. 1115.
11. «Corrosion», 1976, v. 32, N 11, p. 432.
12. Мурин А. Н. Физические основы радиохимии. М., «Высшая школа», 1971, с. 249.
13. Гольдманский В. И. Эффект Мёссбауэра и его применение в химии. М., Изд-во АН СССР, 1963.
14. Meisel W. In: Proc. 5th Intern. Conf. on Mössbauer Spectroscopy. Part I. Bratislava, 3—7 Sept. 1973, p. 200.
15. Москвин Л. Н. «Атомная энергия», 1979, т. 46, вып. 1, с. 28.

Поступило в Редакцию 28.09.79

УДК 537.32.323:661.879.1

Термоэлектрические свойства ZrC , $UC-ZrC$ и $UC-UN$ при 285—450 К

ГОМОЗОВ Л. И., АХМЕДЗЯНОВ И. Ш.

Рассмотрение термоэлектрических свойств в сочетании с другими физическими параметрами позволяет судить о характере межатомной связи в фазах внедрения [1]. Наблюдаемые аномалии упругих свойств карбидов ZrC в области гомогенности и твердых растворов $UC-ZrC$ и $UC-UN$ могут зависеть, в частности, от неодинаковой пористости образцов, поэтому измерение термо-э. д. с., на значение которой пористость не влияет, представляет дополнительный интерес как способ оценки особенностей межатомной связи.

Для определения термоэлектрических свойств использовались образцы диаметром 3 и длиной 30—50 мм, полу-

ченные методами порошковой металлургии или аргонодуговой плавкой с последующей гомогенизацией. Содержание примеси кислорода в образцах ZrC и $(Zr, U)C$, близких к стехиометрическому, составляло ~0,2 ат.%, в достехиометрических повышалось до 0,9 ат.% для $ZrC_{0,76}$, а в образцах $UC-UN$ варьировало от 0,1 до 1 ат.%. Содержание примеси азота в образцах на основе ZrC не превышало 0,12 ат.%.
Характеристики термо-э. д. с. определяли относительно чистой меди, для которой коэффициент абсолютной термо-э. д. с. при 298 К $\alpha = 1,855$ мкВ/град и $d\alpha/dT = 5,225 \cdot 10^{-3}$ мкВ/град² [2, 3]. Результаты измерений обрабатывали с учетом соотношения

$$\Delta E = [\alpha + T(\overline{d\alpha/dT})] \Delta T, \quad (1)$$

где ΔT — разность температур горячего и холодного спаев.

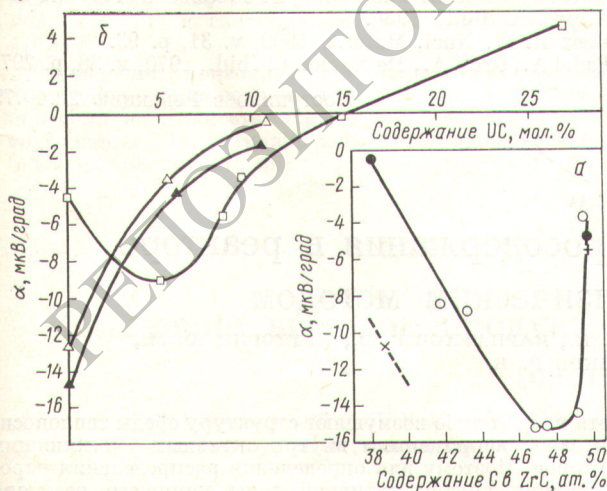


Рис. 1. Зависимость коэффициента абсолютной термо-э. д. с. при 298 К от состава ZrC (а) и твердого раствора $ZrC-UC$ (б): \circ , \bullet — образцы, содержащие 0,2—2 ат.% кислорода; $+$ — карбидографит с 2 мас.% графита; \times — оксикарибид $ZrC_{0,56}O_{0,08}$; \square — $(Zr, U)C_{0,95-1,00}$; \blacktriangle — $(Zr, U)C_{0,87}$; \triangle — $(Zr, U)C_{0,82}$

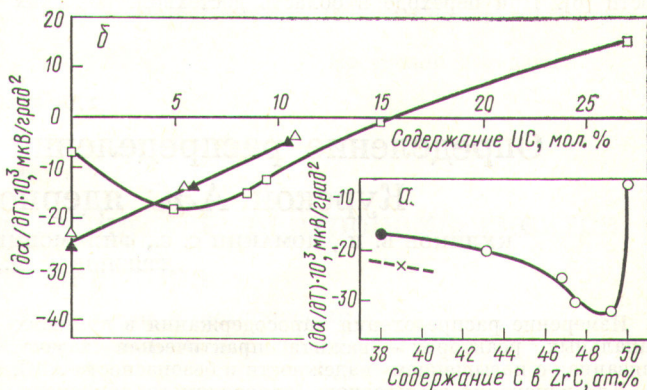


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента абсолютной термо-э. д. с. в интервале 285—450 К от стехиометрии ZrC (а) и твердых растворов $ZrC-UC$ (б): \circ , \bullet — образцы, содержащие 0,2—2 ат.% кислорода; \times — оксикарибид $ZrC_{0,56}O_{0,08}$; \square — $(Zr, U)C_{0,95-1,00}$; \blacktriangle — $(Zr, U)C_{0,87}$; \triangle — $(Zr, U)C_{0,82}$