

# СТАТЬИ

УДК 621.311.25.621.039

## Исследования химико-технологических режимов некоторых контуров АЭС с помощью образцов-свидетелей

СЕДОВ В. М., КРУТИКОВ П. Г., ЛОШКОВА Л. И., ЕПЕРИН А. П., ВАРОВИН И. А., ЦЫКИН А. В.,  
ГРОМОВА А. И., БЕЛОУС В. Н., ГОСТЕВА В. А.

Изучение водно-химического режима систем АЭС предполагает как наблюдение за водной средой [1], так и исследование физико-химического состояния

внутренней металлической поверхности систем, в частности продуктов окисления металла и состояния самого металла [2—4]. Показатели качества

Таблица 1

Показатели качества теплоносителя в сопутствующих реактору контурах АЭС

Контур АЭС	$\kappa$ , мкСм/см	pH	$\text{Ж}_0$ , мкг·экв/кг	$\text{Cl}^-$ , мкг/кг	$\text{Fe}$ , мкг/кг	$\text{Al}$ , мкг/кг	$\text{SiO}_3^{2-}$ , мкг/кг
Контур охлаждения каналов СУЗ:							
до очистки	0,7—1,8*	5,4—6,5 1,0	1,0—2,5 6,0	4,0—6,0 1,3	4,0—3,0 8	10—23 14	25—540 220
после очистки	—	5,4—6,5 5,9	1,0—2,7 1,3	4,0—35 2,6	4,0—22 5	10—16 10	25—330 100
Контур охлаждения биологической защиты	—	7,5—9,3 8,6	140—430 335	42—410 240	195—1000 460	—	—
Бассейн выдержки кассет	—	6,2—7,5 7,0	140—990 590	150—2580 1140	120—800 560	—	—
Промежуточный контур доохладителей продувки	—	5,8—8,3 6,8	1,0—50 17	1,0—80 29	100—4100 1150	—	25—210 110
Контур АЭС	$\text{F}^-$ , мкг/кг	$\text{H}_2\text{O}_2$ , мкг/кг	$\text{NH}_3$ , мкг/кг	$\text{O}_2$ , мг/кг	$\text{CO}_2$ , мг/кг	$\text{NO}_2^-$ , мкг/кг	$\text{NO}_3^-$ , мкг/кг
Контур охлаждения каналов СУЗ:							
до очистки	< 20	4100—8840 5200	100	6,5—8,3 7,3	—	< 40	130—790 420
после очистки	< 20	530—6080 2600	< 100	4,3—13,2 17,6	1,2—2,2 1,8	< 10	70—430 100
Контур охлаждения биологической защиты	60—530 325	5—320 70	100—240 170	0,0025—0,60 0,13	< 0,1	10—42 11	26—430 60
Бассейн выдержки кассет	170—340 230	5—230 130	100—200 130	—	—	—	—
Промежуточный контур доохладителей продувки	—	—	—	0,0025—0,0050 0,0030	1,4—3,7 2,6	—	—

\* Числитель — минимальное и максимальное значения, знаменатель — среднее значение.

## Химический и фазовый состав отложений

Место установки образцов-свидетелей	Сталь		Время выдержки образцов 3200 ч						Фазовый состав железоокисных соединений, %	
	контура	образцов	Химический состав, % к навеске							
			Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	v-FeOOH	
Аварийный бак контура охлаждения СУЗ	X18H10Н	3	63,5	0,57	0,07 ( $\varepsilon = 12\%$ )	0,025 ( $\varepsilon = 14\%$ )	0,024	90	10	
		20	65,2	0,38	0,05	0,01	0,04	90	10	
Расширительный бак контура охлаждения биологической защиты	10ХСНД	3	66,7	0,45	0,07	0,015	0,09	100		
		20	67,8	0,28	0,02	—	—	70		30
		10ХСНД	—	—	—	—	—	—		—
Расширительный бак промежуточного контура доохладителей продувки	20	3	67,2	0,065	0,05	0,06	0,56	90	10	
		20	63,5	0,10	0,045	0,08	0,36	90	10	
Бассейн выдержки кассет	X18H10T	3	64,9	0,20	0,001	0,03	0,13	60	40	
		20	63,4	0,33	0,03	0,01	0,04	35	65	
		10ХСНД	59,5	0,48	0,30	0,16	0,20	40	60	

\* Относительный выход железоокисных соединений в коррозионных отложениях условно принят за 100%.

водной среды сопутствующих реактору типа РБМК контуров (бассейнов выдержки кассет, промежуточного контура доохладителей продувки, контура охлаждения каналов СУЗ и биологической защиты) за наблюдаемый период (1977—1978 гг.) приведены в табл. 1.

Для изучения состояния металла использовали механически защищенные, обезжиренные и взвешенные образцы-свидетели конструкционных материалов АЭС, помещенные в бассейн выдержки кассет, в один из отсеков бака биологической защиты, в аварийный бак СУЗ и расширительные баки контура охлаждения биологической защиты и промежуточного контура доохладителей продувки на отдельных кронштейнах по маркам сталей. После выдержки в водной среде систем в эксплуатационных условиях образцы-свидетели были извлечены и исследованы. После извлечения образцы детально визуально осматривали, определяли характер коррозии металла, скорость коррозии и проводили химический, изотопный и фазовый анализы продуктов коррозии по методикам, описанным ранее [2—3]. Относительная погрешность определения ( $\varepsilon$ , %) составляла для гравиметрического анализа не более 10%. Для случаев превышения значение погрешности приведено в табл. 2 в скобках.

Кроме того, ферроцианидным методом [4] определяли пористость окисных отложений, прочно сцепленных с поверхностью образцов-свидетелей. Исследовали электрохимические характеристики

металлических поверхностей с прочно сцепленными продуктами коррозии сравнением анодных потенциодинамических зависимостей, полученных для шлифованных образцов и образцов-свидетелей [5]. Поверхность образцов-свидетелей из ст. X18H10T и сплава 125 покрыта тонким слоем наносных рыхлых продуктов коррозии, легко стираемых ластиком до чистой поверхности металла. Поверхность образцов из перлитной стали, извлеченных из бассейна выдержки кассет, аварийного и расширительных баков, покрыта рыхлым слоем продуктов коррозии темно-бурого цвета. Плотные тонкие окисные пленки в этих системах не образуются.

Образцы-свидетели из отсека биологической защиты покрыты тонким слоем отложений черного цвета, непрочно сцепленных с поверхностью металла и довольно легко стираемых ластиком. Снять с этих образцов-свидетелей отложения в количестве, достаточном для фазового и химического анализов, не удалось. Исследуемые, прочно сцепленные с поверхностью металла окисные слои пористы. Данные пористости приведены в табл. 3. Число пор доходит до 150 на 1 см<sup>2</sup>. Замечено некоторое уменьшение пористости окисных слоев на верхних поверхностях горизонтально расположенных образцов во время выдержки их в исследуемых контурах. На основании полученных данных выявить какую-либо закономерность не удалось, пористость прочно сцепленных с поверхностью металла отложений требует изучения.

Таблица 2

с образцов-свидетелей

Время выдержки образцов 9000 ч

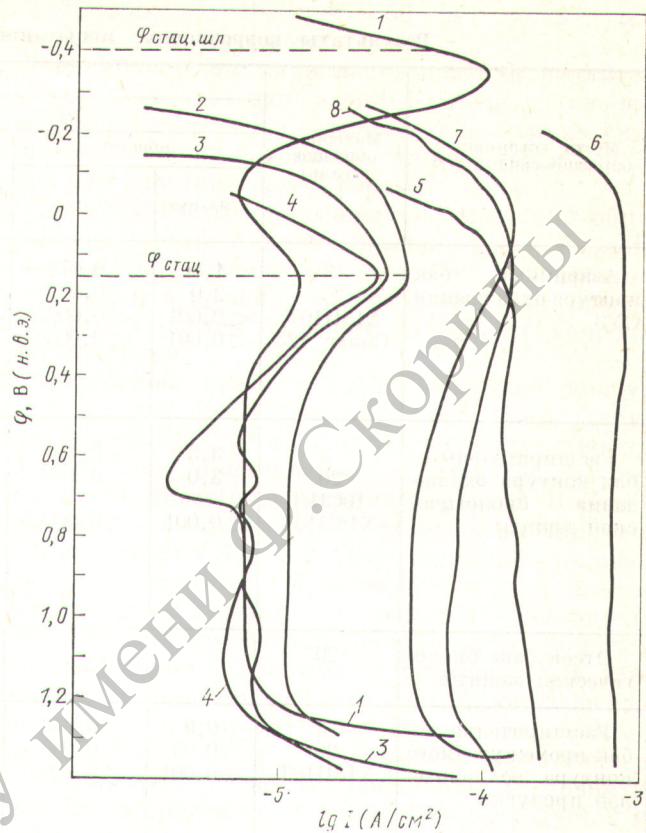
Химический состав, % к навеске					Фазовый состав * железоокисных соединений, %	
Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	γ-FeOOH
67,0	0,30	0,03	0,05	0,03	60	40
68,3	0,43	0,05	0,08	0,06	70	30
67,7	0,40	0,05	0,01	0,09	100	—
65,3	0,40	0,23	0,05	0,04	90	10
53,9	1,1	3,4	0,32	1,7	100	1
65,0	0,42	0,01 (ε = 12%)	0,06	0,27	100	—
68,3	0,32	0,03 (ε = 13%)	0,03	0,13	100	—
61,0	0,30	0,02	0,04	0,05	30	70
61	0,42	0,01	0,04	0,01	45	55
66,8	0,72	0,35	0,11	0,25	40	60

Исследование электрохимических характеристик металлических поверхностей было проведено для ст. 20 в растворе боратного буфера. По полученным потенциодинамическим зависимостям, изображенным на рисунке, видно, что для извлеченных из отсека бака биологической защиты образцов-свидетелей с продуктами коррозии на поверхности не наблюдается области активного растворения. В области потенциалов  $\phi = -0,3 + +0,3$  В (относительно нормального водородного электрода — н. в. э.) отмечена более высокая плотность токов, чем для ст. 20 шлифованной, что, по-видимому, можно объяснить как фазовым переходом, который происходит в отложениях, покрывающих поверхность металла, так и изменением

Таблица 3

Пористость коррозионных отложений прочно скрепленных с поверхностью образцов-свидетелей, установленных в контурах, пор/см<sup>2</sup>

Материал образцов-свидетелей (сталь)	Аварийный бак контура охлаждения СУЗ	Расширительный бак контура охлаждения биологической защиты	Отсек бака биологической защиты	Расширительный бак промежуточного контура доохладителей продувки	Бассейн выдержки кассет
3	45—75	12—55	—	8—20	22—70
20 10ХСНД	12—18	3—8	83—97	31—45	32—150 53—67



Потенциодинамические зависимости для образцов-свидетелей, изготовленных из ст. 20: 1 — для шлифованного образца; 2 — 4 — для образцов из отсека бака биологической защиты; 5 и 6 — соответственно нижняя и верхняя поверхности для образцов из расширительного бака контура охлаждения биологической защиты; 7 и 8 — то же для образцов из расширительного бака промежуточного контура

механизма растворения металла при наличии окисных отложений.

Стационарный потенциал металла с продуктами коррозии смешается в положительную область и соответствует потенциальну пассивации пика, появляющегося на полученных потенциодинамических зависимостях  $\phi_{стаци} = 0,17$  В (отн. н.в.э.). Электрохимические свойства отдельных участков поверхности ( $S = 1 \text{ см}^2$ ) образца-свидетеля различаются, что, вероятно, связано с неодинаковой пористостью продуктов коррозии. Плотность анодного тока может отличаться при одном и том же потенциале в 1,5 раза. Положение критического потенциала пассивации, стационарного потенциала на кривых 2—4 не изменяется. Полученные потенциодинамические зависимости свидетельствуют об образовании пассивирующей пленки на поверхности образцов-свидетелей из отсека бака биологической защиты.

В водной среде бака биологической защиты содержание кислорода составляет 0,0025—0,600

Таблица 4

## Результаты коррозионных испытаний образцов-свидетелей в системах АЭС

Место установки образцов-свидетелей	Материал образцов (сталь)	Скорость коррозии						Характер коррозии	
		за 3200 ч			за 9000, 5600 * и 18000 **, ч				
		общая г/м <sup>2</sup> ·сут	по извам (максимальная), мм/год	по извам (максимальная), мм/год	г/м <sup>2</sup> ·сут	мм/год			
Аварийный бак контура охлаждения СУЗ	3 20 X18H10T Сплав 125	1,6 2,0 $< 0,001$	0,075 0,094 $< 0,00005$	0,35 0,29 —	1,15 1,50 $< 0,001$	0,071 0,054 $< 0,00005$	0,18 0,135 —	Неравномерная, точечная То же Коррозионных повреждений нет То же	
Расширительный бак контура охлаждения биологической защиты	3 20 10ХНД X18H10T	3,3 3,0 $< 0,001$	0,155 0,141 $< 0,00005$	0,48 0,40 —	1,70 1,30 2,20 $< 0,001$	0,080 0,066 0,103 $< 0,00005$	0,33 0,13 0,37 —	Неравномерная, пятнами То же Неравномерная, точечная, пятнами Коррозионных повреждений нет	
Отсек бака биологической защиты	20				0,23	0,01	—	Равномерная	
Расширительный бак промежуточного контура доохладителей продувки	3 20 X18H10T	0,9 0,95 $< 0,001$	0,042 0,045 $< 0,0005$	0,52 0,27 —	0,80 0,90 0,001	0,080 0,039 $< 0,00005$	0,23 0,17 —	Неравномерная, точечная, пятнами То же Коррозионных повреждений нет	
Бассейн выдержки кассет	3 20 10ХНД 18H10T	2,3 2,3 2,6 $< 0,01$	0,108 0,108 0,122 $< 0,00005$	0,46 0,24 0,60 —	1,0 1,80 1,40 $< 0,001$	0,047 0,094 0,056 $< 0,00005$	0,20 0,15 0,29 —	Неравномерная, точечная, пятнами То же » Коррозионных повреждений нет	

\* Для стали 10ХНД.

\*\* Для ст. 20 в отсеке бака биологической защиты.

мг/кг (см. табл. 1). При этих условиях стационарный потенциал, по-видимому, будет смещаться в область более отрицательных потенциалов, и на поверхности металла будет образовываться магнетитовая пленка, защищающая металл от коррозии [6].

Анодные потенциодинамические зависимости для образцов-свидетелей из расширительных баков контура охлаждения биологической защиты и промежуточного контура (кривые 5–8) показывают, что образцы находились в коррозионно-опасных условиях. Пленка окислов продуктов коррозии не обладает защитными свойствами. На потенциодинамических зависимостях наблюдается смещение критического потенциала пассивации в более положительную область по сравнению с зависимостью для шлифованного образца. Плотность анодного тока во всей исследуемой области потен-

циалов на различных участках поверхности образцов-свидетелей высока и превышает критический ток пассивации шлифованного образца. Пленки продуктов коррозии на этих поверхностях не только не имеют защитных свойств, но и инициируют коррозию. Скорость общей коррозии определяли гравиметрическим методом, а глубину местной коррозии на микроскопе ММР-2Р (табл. 4).

Химический состав коррозионных отложений (см. табл. 2) близок к химическому составу образцов. Это указывает на то, что отложения на образцах обусловлены в основном продуктами коррозии самих образцов-свидетелей. Влияние состава конструкционных материалов контуров сказывается незначительно в связи с низкой скоростью движения теплоносителя в системе. Фазовый состав рыхлых отложений был определен методом ядерного  $\gamma$ -резонанса на спектрометре ЯГРС-4.

Радиоактивность продуктов коррозии обусловлена радионуклидами коррозионного происхождения:  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ . Наличие радиоактивности за счет долгоживущих радионуклидов-продуктов деления ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ) объясняется периодической подпиткой вспомогательных контуров водой из бака аварийно-питательного наполнения, содержащей эти радионуклиды.

**Обсуждение результатов.** Рассматривая совместно результаты исследования водной среды системы АЭС [1] и ограничивающих ее конструкционных материалов (по образцам-свидетелям), можно сделать следующие основные выводы.

1. Нейтральный бескоррекционный водно-химический режим системы СУЗ находится в оптимальном сочетании с конструкционными материалами, составляющими эту систему.

На стали аустенитного класса и циркониевом сплаве коррозия минимальна, каких-либо визуально наблюдаемых коррозионных повреждений нет. При введении в этот контур перлитной стали (ст.20) начинается коррозия со скоростью от 1,15 до 1,5 г/( $\text{м}^2\cdot\text{сут}$ ), имеющая точечный, неравномерный характер. Поэтому применение в этом контуре перлитной стали как конструкционного материала потребует разработки специального водно-химического режима, снижающего скорость до приемлемых значений — 0,22—1,08 г/( $\text{м}^2\cdot\text{сут}$ ) [7].

2. За исследуемый период в водной среде бассейнов выдержки отмечено значительное содержание хлорид-ионов (до 2580 мкг/кг) и продуктов коррозии (до 1000 мкг/кг). Повышенное содержание хлорид-ионов было вызвано подсосами морской воды при неисправности в теплообменниках и попаданием обмывочных вод из центрального зала. В этих условиях аустенитная сталь имеет минимальную скорость коррозии, визуально наблюдавшихся повреждений нет; перлитная сталь корродирует со скоростью 1,0—1,8 г/( $\text{м}^2\cdot\text{сут}$ ), коррозия имеет явленный характер. Повышенное содержание хлорид-ионов в водной среде при местных перегревах может привести к хлоридному растрескиванию как облицовки бассейнов выдержки, так и чехлов кассет. При значительном содержании железа в теплоносителе продукты коррозии могут оседать на дно бассейна и вызвать развитие подшламовой коррозии. Так как бассейн выдержки служит не только для временной выдержки отработавших твэлов, но и для перегрузки рабочих кассет присутствие значительного количества продуктов коррозии недопустимо. В связи с этим с октября 1978 г. была введена дополнительная очистка теплоносителя бассейнов на ионообменных фильтрах (ранее периодическая очистка водной среды бассейнов проводилась только на механических фильтрах), в результате которой изменились показатели качества теплоносителя:  $\text{pH} = 5,8 \div 7,4$ ;  $\text{Cl}^- = 40 \div 110$  мкг/кг;  $\text{Fe} = 40 \div$

$\div 150$  мкг/кг;  $\text{K}_0 = 1 \div 50$  мкг·экв./кг;  $\chi = 0,8 \div 2,9$  мк·См/см.

Таким образом, при использовании перлитной стали в системах охлаждения бассейнов выдержки необходимо строгое ведение водно-химического режима с использованием механической и ионообменной очистки водной среды.

3. Результаты коррозионных испытаний образцов-свидетелей в контуре охлаждения биологической защиты показали, что в циркуляционном контуре и в расширительном баке биологической защиты характер коррозии и скорость коррозии различаются.

Перлитная сталь в циркуляционном контуре охлаждения биологической защиты корродирует со скоростью 0,23 г/( $\text{м}^2\cdot\text{сут}$ ), что допустимо для материалов, применяемых в реакторостроении; коррозия имеет равномерный характер. В расширительном баке перлитная сталь корродирует со скоростью от 1,3 до 2,2 г/( $\text{м}^2\cdot\text{сут}$ ), коррозия носит местный характер. Так как теплоноситель по химическому составу одинаков и в расширительном баке, и в циркуляционном контуре, это различие объясняется разным содержанием  $\text{O}_2$  в воде. Ввиду герметичности расширительного бака вода в нем аэрирована кислородом из воздуха ( $C_{\text{O}_2} = 6 \div 7$  мг/кг). В циркуляционном контуре поступающий с водой заполнения и подпитки кислород практически полностью расходуется на коррозионные процессы ( $C_{\text{O}_2} = 0,0025 \div 0,6$  мг/кг).

4. В промежуточном контуре доохладителей продувки содержание кислорода мало (0,0025—0,0050 мг/кг), в негерметичном расширительном баке 6—7 мг/кг, что и явилось, очевидно, причиной сильного развития местной коррозии на образцах-свидетелях, помещенных в этот бак. Скорость коррозии перлитной стали достигает 0,8—0,9 г/( $\text{м}^2\cdot\text{сут}$ ). Ввиду герметичности самого промежуточного контура поступление  $\text{O}_2$  в теплоноситель возможно только при заполнении и последующих подпитках контура водой; первоначально поступивший в контур  $\text{O}_2$  расходуется на коррозионные процессы.

В дальнейшем, как и показывает опыт эксплуатации АЭС, при незначительных подпитках промежуточного контура водой содержание  $\text{O}_2$  в воде составляет 0,0025—0,0050 мг/кг. Следовательно, можно предположить, что фактическая скорость коррозии перлитной стали в промежуточном контуре доохладителей продувки будет на уровне скорости коррозии в циркуляционном контуре биологической защиты.

Таким образом, можно сделать вывод, что герметизация контура охлаждения биологической защиты и промежуточного контура доохладителей продувки является положительным конструкционным решением. Но следует отметить, что при низкой скорости циркуляции теплоносителя (около 0,001 м/с) в отсеках биологической защиты

создаются благоприятные условия для накопления шлама продуктов коррозии. Во избежание развития подшламовой коррозии следует ограничить содержание Cl-ионов в воде. В расширительных баках этих контуров, коррозия конструкционных материалов которых значительна и имеет местный характер, необходима разработка мер по защите поверхностей этих баков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Седов В. М. «Атомная энергия», 1979, т. 47, вып. 5, с. 294.

- Седов В. М. и др. «Атомная энергия», 1979, т. 46, вып. 1, с. 23.
- Крутиков П. Г. и др. «Теплоэнергетика», 1978, № 6, с. 13.
- Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М., «Металлургия», 1971.
- Седов В. М. и др. «Атомная энергия», 1979, т. 47, вып. 5, с. 340.
- Морозова И. К. и др. Вынос отложений продуктов коррозии реакторных материалов. М., Атомиздат, 1975.
- Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. М., Атомиздат, 1976.

Поступила в Редакцию 19.03.80

УДК 621.039.59.00271,68

## Основные принципы обеспечения ядерной безопасности в проектах транспортных упаковочных комплектов

ИЛЬИН В. П., КОНДРАТЬЕВ А. Н., ЛЕВЕДЕНКО С. Г.

Проблемы транспортирования отработавшего ядерного топлива АЭС связаны с решением комплекса вопросов обеспечения ядерной безопасности. Принимаемые в настоящее время при перевозке этого топлива специальные меры обеспечивают сравнительно низкую вероятность транспортных аварий, которые могут привести к повреждению транспортных упаковок. По оценкам зарубежных экспертов, вероятность аварии на железнодорожном транспорте (на милю) составляет от  $0,8 \times 10^{-6}$  до  $2,5 \cdot 10^{-6}$ . При этом вероятность повреждения контейнеров (на аварию)  $1,6 \cdot 10^{-5} - 9,5 \cdot 10^{-2}$  [1]. Однако при резком увеличении перевозок, которое следует ожидать в ближайшие годы, число аварий может возрасти. Поэтому при создании новых конструкций транспортных упаковочных комплектов требуется более строгий анализ их ядерной безопасности.

В настоящее время утверждены и введены в действие «Правила ядерной безопасности при транспортировании отработавшего ядерного топлива» (ПБЯ-06-08—77), в которых изложены общие принципы и основные требования по обеспечению ядерной безопасности при проектировании и эксплуатации транспортных упаковочных комплектов. При разработке конструкции упаковочного комплекта необходимо оценивать ядерную безопасность на всех стадиях проектирования, а также учитывать как нормальные, так и аварийные условия транспортирования. Для обеспечения ядерной безопасности с достаточным запасом для каждой отдельной упаковки должно выполняться одно из следующих ограничений:

масса делящихся материалов не должна превышать 80% критической массы системы, подобной рассматриваемой;

эффективный коэффициент размножения нейтронов  $k_{\text{эфф}}$  не должен превышать 0,95 [2].

При расчете критических параметров необходимо учитывать геометрию и пространственное расположение делящихся и неделящихся материалов в упаковке, их ядерно-физические свойства, состав топливной композиции с учетом выгорания, наличие отражателей и поглотителей. Обеспечение ядерной безопасности при транспортировании отработавшего ядерного топлива в нормальных условиях достигается путем симметричного размещения ТВС в транспортном упаковочном комплекте с равномерным шагом, при котором  $k_{\text{эфф}} = 0,95$ . Для перевозки отработавшего топлива ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 используются упаковки ТК-6 и ТК-10 соответственно (в табл. 1 характеристики по первому варианту конструкции упаковок). При анализе ядерной безопасности следует также учитывать условия хранения отработавшего ядерного топлива. Если оно находится в бассейне выдержки в тех же транспортных чехлах, то оценивать ядерную безопасность необходимо с учетом условий безопасного хранения, так как происходит нейтронное взаимодействие между соседними чехлами.

Определенные трудности возникают на ранних стадиях разработки конструкции, когда необходимо выполнить предварительный анализ ядерной безопасности для предъявления требований к прочности упаковки, т. е. упаковочного комплекта, загруженного ТВС, и к обеспечению сохранности ее содержимого. В этом случае исходными данными для физических расчетов могут служить результаты обобщения опыта транспортирования топлива, анализа аварийных ситуаций и предшествующих испытаний, имитирующих условия аварии, выполненных на моделях или на натурных образцах,