

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко З. М. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1971.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. Т. 1, 2. М., «Химия», 1969.
3. Повицкий В. А. и др. «Защита металлов», 1977, т. 13, № 1, с. 498.
4. Samara G. «Corros. Sci.», 1975, v. 15, № 1, p. 8.
5. Бельковский Н. Г. и др. Препринт РИ-40. Л., 1975.
6. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыскин И. Е. Потенциометрические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л., «Химия», 1972.

УДК 621.039.553

Определение фазового состава продуктов коррозии конструкционных материалов основного контура РБМК-1000 с нейтральным водным режимом с помощью ЯГР-спектроскопии

МОСКВИН Л. Н., ЕФИМОВ А. А., ВАРОВИН И. А., УСАЧЕВА Г. А., ТОМИЛОВ С. Б., ПЕТРОВ А. А.

При решении вопросов, связанных с организацией водного режима АЭС, дезактивацией оборудования, прогнозированием радиационной обстановки возникают задачи изучения загрязнения теплоносителя и поверхностей конструкционных материалов продуктами их коррозии. В основном коррозионные отложения и взвеси состоят из смеси загрязненных радионуклидами окисных соединений железа, форма которых зависит от температуры, рН и скорости движения теплоносителя, концентрации кислорода в нем, теплового потока и интенсивности облучения [1]. Анализ продуктов коррозии (ПК) значительно облегчается благодаря применению неdestructивных методов анализа, из которых метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) обладает рядом достоинств. Параметры ЯГР-спектров имеют индивидуальные (для различных соединений железа) значения, что позволяет, анализируя такие спектры, определять качественный состав ПК и их первоначальную структуру. Линейная (в определенных пределах) зависимость площадей ЯГР-спектров от содержания железа в той или иной форме делает возможным непосредственно определять количество различных структурных компонентов коррозионных отложений. В обычной теплоэнергетике наряду с электронографией и рентгеноструктурным анализом в последнее время все шире привлекается ЯГР-спектроскопия [2—4], основным преимуществом которой по сравнению, например, с рентгеноструктурным анализом является большая информативность мессбауэровских спектров и возможность автоматизации их обработки на ЭВМ. Применение метода ЯГР в ядерной энергетике осложняется присутствием в коррозионных продуктах реакторных материалов значи-

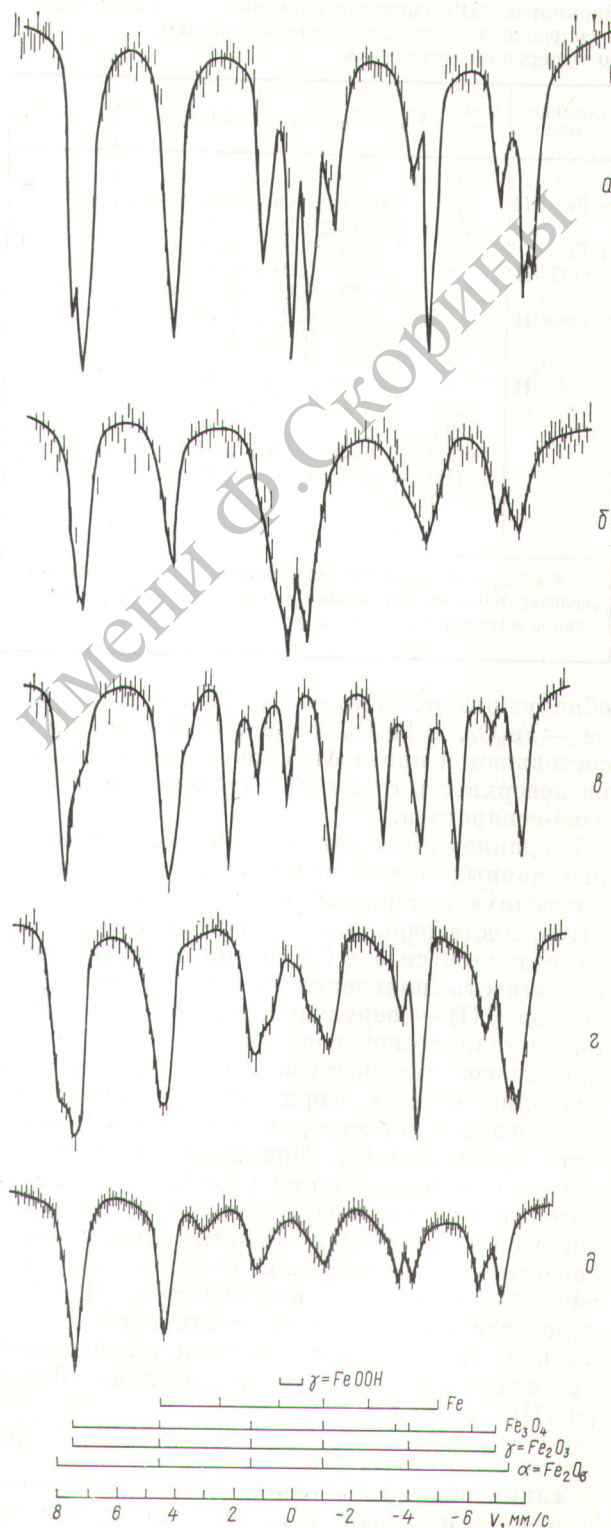
тельного количества долгоживущих радионуклидов, излучение которых приводит к уменьшению отношения сигнал/шум и затруднению обработки ЯГР-спектров. По-видимому, этим не в последнюю очередь объясняется тот факт, что нет опубликованных данных о применении ЯГР-спектроскопии для изучения ПК реакторных материалов.

Отбор ПК проводили на различных участках основного контура Ленинградской АЭС им. В. И. Ленина (ЛАЭС): из барабана-сепаратора, аппаратов конденсатоочистки, деаэратора, системы дренажа острого пара*. В качестве проб ПК, образовавшихся в условиях барабана-сепаратора, брали коррозионные отложения на стальных образцах-свидетелях, выдерживавшихся в теплоносителе и пароводяной фазе в течение 13500 ч. Образцы-свидетели в теплоносителе барабана-сепаратора представляли собой сборку из пластин стали 20 и стали 08X18H10T размером 20 × 20 × 3 мм; в пароводяной фазе сборка состояла только из пластин стали 08X18H10T такого же размера. В период пуска реактора был проведен отбор взвешенных частиц ПК после отстаивания в течение 24 ч в стеклянной посуде пробы теплоносителя из барабана-сепаратора. Из деаэратора и системы дренажа острого пара образцы коррозионных отложений непосредственно соскабливали с поверхности нержавеющей стали шабером. ПК из аппаратов конденсатоочистки были отобраны при взрывлении катионита обессоленной водой. При нормальных условиях работы реактора температура в барабанах-сепараторах поддерживается на уровне 285 °С, в условиях конденсатоочистки изменяется от 30 до 40 °С.

* Статья В. М. Седова и др. (наст. вып., с. 23).

Образцы коррозионных отложений условно подразделяли на рыхлые и плотнофиксируемые. К рыхлым относятся те отложения, которые отслаиваются от поверхности в результате резкого удара по сборке образцов-свидетелей. Плотнофиксируемые отложения отбирали с поверхности стали 20 скальпелем после удаления с нее рыхлых отложений. Все операции по доставке, измельчению проб ПК и приготовлению из них поглотителей для измерения ЯГР-спектров проводили с соблюдением мер радиационной безопасности. Спектры (см. рисунок) снимали при 295 К на спектрометре ЯГРС-4, работающем в режиме постоянных ускорений. Источником резонансных γ -квантов служил ^{57}Co в хrome, в качестве детектора излучения использовали пропорциональный газонаполненный счетчик. Для уменьшения загрузки анализатора импульсами высоких энергий (от продуктов активации) последний работал в режиме совпадений в области энергии, близкой к 14 кэВ. Вид ЯГР-спектров некоторых образцов ПК приведен на рисунке. Обработку спектров проводили на ЭВМ М-220 по методу наименьших квадратов. Для качественной идентификации железистых соединений сравнивали параметры ЯГР-спектров ПК и соединений железа, синтезированных по стандартным методикам (табл. 1). Количественные расчеты отдельных окисных фаз проводили с использованием методики В. Майзеля [5]. Результаты обработки ЯГР-спектров ПК основного контура РБМК-1000 приведены в табл. 2.

Из рисунка и табл. 2 видно, что фазовый состав окислов железа сложен и зависит от условий, в которых происходило образование и отложение ПК реакторных материалов. Например, в зоне высоких температур (барабан-сепаратор) взвеси ПК состоят из частиц магнетита (Fe_3O_4) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), тогда как при пониженных температурах (конденсатоочистка) состав взвесей более сложный: кроме перечисленных окислов обнаруживаются также магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$). Рыхлые отложения в паровой фазе состоят из Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (барабан-сепаратор, дренаж острого пара), а состав рыхлых отложений на поверхности сталей в теплоносителе зависит от точки отбора проб: в барабане-сепараторе



ЯГР-спектры некоторых образцов продуктов коррозии конструкционных материалов основного контура РБМК-1000, измеренные при 295 К:

а, б — рыхлые отложения из конденсатоочистки (аппараты 3 и 4 соответственно); в — плотнофиксируемые отложения на стали 20 в теплоносителе барабана-сепаратора; г, д — рыхлые отложения из деаэратора и системы дренажа острого пара

Параметры ЯГР-спектров окислов и гидроксидов железа, синтезированных по известным методикам

Таблица 1

Соединение	Температура, К	ИС _{Fe} [*] , мм/с	КР, мм/с	H _{эф} , кЭ
α-FeOOH	80	0,37±0,04	0,21±0,02	493±5
	295	0,49±0,01	0,36±0,06	355±7
α-Fe ₂ O ₃	295	0,44±0,01	0,21±0,05	518±10
	80	0,37±0,04	0,17±0,03	460±10
β-FeOOH	295	0,39±0,01	0,75±0,01	0
	80	0,33±0,01	0,78±0,01	0
γ-FeOOH	295	0,33±0,01	0,78±0,09	0
	295	0,39±0,05	0,1±0,1	505±10
γ-Fe ₂ O ₃	295	0,36±0,05	0,00±0,08	483±10
	80	0,36±0,05	0,54±0,05	0
δ-FeOOH	295	0,36±0,05	0,54±0,05	0
	295	0,39±0,05	0,1±0,1	505±10
Fe ₃ O ₄	Fe(III)	0,65±0,05	0,08±0,05	475±10
	Fe(II) + Fe(III)	0,39±0,05	0,08±0,05	475±10

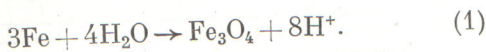
* ИС_{Fe} — изомерный сдвиг относительно металлического железа; КР — квадрупольное расщепление; H_{эф} — эффективное магнитное поле на ядре.

низкой температуре лепидокрокита и промежуточной формы его дегидратации — магемита. Определенный методом ЯГР фазовый состав взвесей коррозионных продуктов в теплоносителе барабана-сепаратора при 285 °С и аппаратов конденсатоочистки при 30—40 °С (см. табл. 2) подтверждает справедливость наших предположений.

Что касается высокотемпературных коррозионных отложений, то при выбранной нами методике отбора проб в составе образцов ПК, названных рыхлыми отложениями, могут оказаться ПК, образующие на стали внешний эпитаксический слой коррозионной защитной пленки [8]. Кроме того, сюда же могут попасть частицы коррозионных отложений, перенесенные теплоносителем или паром из других участков контура, а также продуктов гидролиза ионных форм железа, образовавшихся в самом теплоносителе. Плотнотфиксированные отложения на углеродистой стали 20 предположительно могут состоять из окисных соединений, образующих на поверхности защитную коррозионную пленку, состоящую из внутреннего (топоаксического) и внешнего (эпитаксического) слоев [8]. Отчасти сюда могут попасть прочно сцепленные с металлической поверх-

обнаруживается только γ-Fe₂O₃, а в деаэраторе — Fe₃O₄, α-Fe₂O₃ и γ-Fe₂O₃. Те же окислы составляют и плотнотфиксированные отложения на поверхности стали 20 в теплоносителе барабана-сепаратора.

На данном этапе накопления экспериментальных данных можно попытаться дать лишь качественную интерпретацию полученных результатов. Достаточно высокое содержание кислорода в теплоносителе (≥ 10 мкг/л) увеличивает вероятность появления в нем ионных форм железа (III) — первичных продуктов растворения металлической поверхности. Известно, что при низкой температуре в нейтральной среде гидролиз ионных форм железа завершается образованием нерастворимых частиц лепидокрокита (γ-FeOOH) [6]. Повышение температуры приводит к дегидратации γ-FeOOH до γ-Fe₂O₃, который при температуре > 300 °С полностью переходит в α-Fe₂O₃. Гематит может также перейти в теплоноситель из коррозионных отложений на перегретых поверхностях [1]. Кроме перечисленных окисных соединений железа в водном теплоносителе возможно также появление магнетита, например по реакции Шикора [7]:



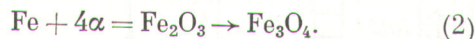
Таким образом, в теплоносителе работающего реактора следует ожидать присутствия при высокой температуре Fe₃O₄ и α-Fe₂O₃, а при

Фазовый состав соединений железа в ПК конструкционных материалов основного контура РБМК-1000 методом ЯГР, мас. %

Таблица 2

Место отбора проб ПК	Образец ПК	Фазовый состав соединений железа				
		Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	γ-FeOOH	Fe-мет
Барабан-сепаратор	Рыхлые отложения на сборке из стали 08X18H10T в пароводяной фазе	54	—	46	—	—
	Рыхлые отложения на сборке из стали 20 и 08X18H10T в теплоносителе	—	—	100	—	—
Конденсатоочистка	Плотнотфиксированные отложения на стали 20 в теплоносителе	17	51	22	—	10
	Взвесь из теплоносителя	21	79	—	—	—
	Взвесь из аппарата 3	39	17	15	24	—
Дренаж острого пара	Взвесь из аппарата 4	34	22	34	9	—
	Рыхлые отложения	50	—	50	—	—
Деаэратор	Рыхлые отложения	28	42	30	—	—

ностью частицы магнетита, образовавшегося путем восстановления наносного гематита металлом [1]:



На нержавеющих сталях защитная пленка построена из ферритовых или хромоникелевых шпинелей общей формулы AB_2O_4 , где А — ионы двухвалентных металлов (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , . . .), а В — ионы трехвалентных металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , . . .) [8]. Защитная пленка на углеродистой стали представляет собой (в зависимости от содержания кислорода в теплоносителе) либо магнетит (или магемит) в чистом виде, либо последовательно расположенные слои Fe_3O_4 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — Fe_3O_4 [1, 9]. Наносные отложения, как правило, состоят из смеси магнетита и гематита [1]. В наших условиях следовало бы ожидать в рыхлых отложениях присутствия магнетита, магемита и гематита, а в плотнофиксированных на стали 20 — магнетита и магемита. Из табл. 2 видно, что реально это предположение выполняется лишь для рыхлых отложений в деаэраторе. Наличие только $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в рыхлых отложениях на сборке в теплоносителе барабана-сепаратора, по-видимому, связано с тем, что сюда попадают одни продукты дегидратации лепидокрокита из теплоносителя. Учитывая, что перенос частиц с паром значительно ниже, чем с теплоносителем [10], сходство состава рыхлых отложений на нержавеющих сталях в пароводяной фазе теплоносителя и в системе дренажа острого пара можно объяснить местным происхождением этих отложений. К сожалению, при применяемой методике отбора проб в плотнофиксированные отложения,

помимо образующих защитную пленку окислов (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), попадает металлическая поверхность, чем и объясняется присутствие в спектрах ЯГР плотнофиксированных отложений линий металлического железа (см. рисунок). Наличие гематита в плотнофиксированных отложениях может быть связано с неполным окислением Fe_3O_4 до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1].

Таким образом, показана возможность использования ЯГР-спектроскопии для определения фазового состава соединений железа в активированных продуктах коррозии конструкционных материалов основного контура РБМК-1000. Фазовый состав окисных форм железа зависит от температуры участка контура, из которого отобраны пробы продуктов коррозии.

Поступила в Редакцию 27.III.78

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова И. Р. и др. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов. М., Атомиздат, 1975.
2. Leidheiser H. e. a. «Chem. Acta», 1973, v. 45, N 1, p. 257.
3. Graham M., Cohen M. «Corrosion», 1976, v. 32, N 11, p. 432.
4. Meisel W. «Werkstoffe und Korros.», 1970, Bd 21, S. 249.
5. Meisel W. In: Proc. 5th Intern. Conf. on Mössbauer Spectroscopy. Part. I. Bratislava, 3—7 Sept. 1973, p. 200.
6. Misawa T. «Corros. Sci.», 1973, v. 13, p. 659.
7. Bonsack G. «Mitt. VGB», 1971, Bd 51, N 11, S. 61.
8. Kirsch H. «Werkstoffe und Korros.», 1971, Bd 22, N 6, S. 527.
9. Несмеянова К. А. и др. «Теплоэнергетика», 1976, № 1, с. 54.
10. Веселкин А. П., Лютов М. А., Хандамиров Ю. Э. «Атомная энергия», 1968, т. 24, вып. 3, с. 219.

УДК 621.039.584

Активность радионуклидов в теплоносителе второго контура АЭС с ВВЭР-440

Воронин Л. М., Волков А. П., Козлов В. Ф., Лузанова Л. М., Пашевич В. И.

В связи с разработкой проектов атомных станций теплоснабжения (АСТ) и АТЭЦ определена радиационная опасность радионуклидов в воде и паре, подаваемых на турбины и бойлеры. Через различные мелкие дефекты-неплотности возможен выход радионуклидов из водного теплоносителя первого контура в воду и пар второго контура.

Нами использованы данные КАЭС, первый блок которой до января 1977 г. проработал

более трех лет, а второй блок — более двух лет. За период двух кампаний первый блок выработал 5,2 млрд. кВт·ч электроэнергии (520 эф. сут), второй блок за одну кампанию — 3,0 млрд. кВт·ч (298 эф. сут).

Серийный реактор ВВЭР-440, установленный в обоих блоках КАЭС, работает с шестью парогенераторами (ПГ), которые подают пар на два турбогенератора (ТГ). Давление «острого» насыщенного пара по второму контуру достигает