

По результатам исследований оформлено заключение о ядерной безопасности кладки и составлен радиационный паспорт на графитовую кладку АИ. Полученные данные необходимы для анализа безопасности и принятия решений о дальнейших этапах вывода реактора из эксплуатации.

Авторы выражают благодарность работникам заводов и Центральной заводской лаборатории ПО «Маяк», выполнившим большой объем экспериментальных работ, и специалистам Си-

бирского химического комбината, осуществившим отбор проб графита из кладки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асновский В.Н., Цевелев М.П., Буланенко В.И. и др. Обследование радиационного состояния графитовых кладок промышленных реакторов. — Атомная энергия, 2007, т. 102, вып. 2, с. 113—116.
2. Гончаров В.В., Бурдаков Н.С., Виргильев Ю.С. и др. Действие облучения на графит ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1978.

Поступила в Редакцию 4.08.08

УДК 621.039.54

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОВМЕСТИМЫХ С НИТРИДНЫМ ТОПЛИВОМ, НА СТАЛИ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

Орлова Е.А., Гурбич А.Ф., Молодцов С.Л. (ГНЦ РФ — ФЭИ им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск), Орлов В.В., Бозин С.Н., Башкин А.В. (НИКИЭТ им. Н.А. Доллежалея, г. Москва)

БРЕСТ-ОД-300 является опытным образцом ядерной энергетической установки с быстрым реактором нового поколения с внутренне присущей безопасностью [1]. Для отвода тепла выбран химически и радиационно малоактивный высококипящий свинец. Малое замедление нейтронов тяжелым свинцом позволяет разредить решетку твэлов, скомпенсировав низкую скорость прокачки и высокую температуру плавления свинца.

Разработанные для БРЕСТ-ОД-300 твэлы состоят из топливных элементов — таблеток, изготовленных из нитрида урана и плутония, оболочки из стали 16X12ВМСФБР и разделяющего топливо и оболочку зазора, заполненного жидким металлом. Твэлы с нитридным топливом имеют некоторые преимущества по сравнению с моделями, используемыми в других установках. Жидкометаллический внутритвэльный подслон позволяет снизить температуру нитридного топлива до уровня, обеспечивающего его надежную работу при глубоком выгорании с низким распуханием и низким газовыделением. Соответствующая технология разработана. Твэлы испытывали в БОР-60 [2]. Результаты проведения испытаний канала с ТВС мощностью 43,4 кВт, температурой теплоносителя на входе в насос 813 К и на выходе из ТВС 888 К в составе БОР-60 приведены в работе [3]. Повреждающая доза составила 6,5 смещ./ат., выгорание топлива — 0,44% тяж. ат. Видимых коррозион-

ных повреждений и потери герметичности твэлов не обнаружено. Однако требует дальнейшего исследования совместимость жидкометаллического внутритвэльного подслоя с оболочкой твэла в присутствии нитридного топлива.

Для снижения взаимодействия внутритвэльного подслоя с оболочкой твэла в настоящей работе предложен способ самопроизвольного формирования на поверхности стали защитного покрытия нитрида циркония в эвтектике на основе свинца с содержанием 2,25% магния и 0,2% циркония по массе. При этом обеспечивается самозалечивание случайных повреждений покрытия.

Испытания образцов стали 16X12ВМСФБР и близкой к ней по составу основных компонентов Х13М2С2 проводили в молибденовых ампулах с открытой верхней поверхностью в целях анализа выхода компонентов стали в свинцово-магний расплав. Установку обезгаживали до разрежения 10^3 Па, и над расплавом создавали давление аргона или азота, равное 0,1 МПа. Объем газовой полости составлял 0,4 м³. Расплав разогревали до заданной температуры, затем образцы стали плоской конфигурации длиной 51, шириной 5,5, толщиной 0,5 мм или цилиндрической конфигурации с диаметром контактирующей со сплавом части 13 мм погружали в расплав. По окончании испытаний их изымали, не остужая сплава. Плоские и кольцевые диаметром 12 мм образцы стали испытыва-

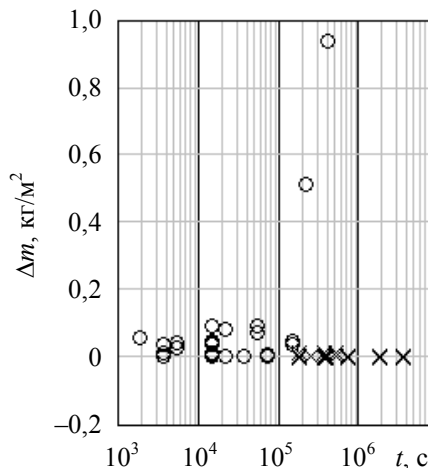
ли в герметичных ампулах из стали X18H10T с давлением азота над расплавом 0,1 МПа, разогревом и охлаждением ампулы и выдержкой при 923 К в течение 500 ч, при 993 К — в течение 50 ч.

Проведены испытания той же стали в конвекционной петле из стали X13M2C2 с длиной тракта 3,5 м и внутренним диаметром 0,025 м, содержащей 24,3 кг свинцово-магниевого сплава эвтектического состава. Давление азота в дыхательном баке объемом 2 дм³ поддерживали равным 0,3 МПа. Плоские и кольцевые образцы стали 16X12ВМСФБР и X13M2C2 размещали на трех уровнях в вертикальном обогреваемом участке петли длиной 0,65 м. Пластины циркония толщиной 0,3 мм размещали на трех участках вблизи образцов. Масса растворившегося в процессе испытаний циркония составила 0,056 кг (0,23% по массе относительно массы сплава). Образцы стали испытывали в течение 1000 ч при температуре 813, 873, 923 К и скорости конвекции сплава 0,16 см/с.

Макеты твэлов длиной 0,205 м с сердечником из нитрида урана, теплопередающим подслоем из свинцово-магниевого сплава эвтектического состава толщиной 0,25 мм и покрытием из нитрида циркония на внутренней стороне оболочки из стали ЭП823 испытывали при 973 К в течение 5700 ч. После испытаний на внутренней стороне оболочки металлографическим анализом не наблюдали коррозионного повреждения, микрорентгеноспектральным анализом обнаружен цирконий и не отмечено перераспределения компонентов стали.

Таким образом, коррозионное повреждение отсутствовало в ампульных длительностью до 500 ч при температуре до 1023 К и петлевых испытаниях стали 16X12ВМСФБР и X13M2C2 при 813—923 К в течение 1000 ч, а также в макете твэла, испытанном при 973 К в течение 5700 ч.

После испытаний образцы стали очищали от сплава растворением его компонентов в натрии при 573—623 К в течение 1—5 ч. Результаты гравиметрического анализа более 60 образцов стали 16X12ВМСФБР, испытанных при давлении азота над расплавом 0,1—0,3 МПа, температуре 823—1023 К, показаны на рис. 1. Масса образцов в пределах точности гравиметрии почти не изменилась (максимальное изменение плотности массы составило $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ кг/м²). Аналогичные результаты наблюдали при испытаниях более 100 образцов стали X13M2C2.



Р и с. 1. Потеря массы стали 16X12ВМСФБР при испытаниях в свинцово-магниевого сплаве (2,25% магния по массе) под давлением аргона 0,1 МПа (○), с добавкой циркония в сплав под давлением азота над расплавом 0,1—0,3 МПа (×)

В то же время изменение массы стали 16X12ВМСФБР и X13M2C2 в свинцово-магниевого эвтектике (2,25% магния по массе) под давлением аргона 0,1 МПа составило 0,9 кг/м² после 100 ч испытаний при 973 К.

Проведены термодинамические расчеты потенциалов реакций взаимодействия урана, циркония, магния с азотом и кислородом, а также равновесного давления газов с использованием стандартных данных индивидуальных веществ [4—6]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Изменение изобарно-изотермических потенциалов реакций взаимодействия урана, циркония, магния с кислородом существенно более отрицательно, чем реакций взаимодействия с азотом, т.е. в присутствии кислорода соединения азота будут преобразовываться в оксиды. Наиболее устойчивым является оксид магния. Оксиды циркония и урана близки по своим термодинамическим характеристикам.

Нитрид циркония является наиболее устойчивым среди перечисленных. Диссоциация ZrN и UN может происходить лишь при очень низком давлении азота в газовой фазе ($2 \cdot 10^{-28}$ и $2 \cdot 10^{-25}$ МПа соответственно). Так как нитрид магния наименее устойчив, то при его контакте с цирконием образуется нитрид циркония. В свою очередь, при использовании свинцово-магниевого жидкометаллического внутритвэльного подслоя Mg₃N₂ является донором азота для циркония вследствие существенной растворимости магния в свинце. Карбид титана устойчивее

Таблица 1. Изменение изобарно-изотермических потенциалов $\Delta G = A + BT$ реакций взаимодействия урана, циркония, магния с азотом и кислородом и равновесное давление газов над нитридами и оксидами

Характеристика	Реакция*						
	1	2	3	4	5	6	7
A , кДж/моль	23,048	-224,76	-283,53	-374,17	-541,58	-549,17	-602,35
B , кДж/(моль·К)	0,0008	0,057	0,0619	0,1244	0,0843	0,0944	0,1088
ΔG , кДж/моль							
T , К:							
600	23,18	-189,13	-245,76	-299,67	-490,68	-492,32	-537,10
700	23,25	-183,43	-239,60	-287,17	-482,29	-482,88	-526,29
800	23,43	-178,09	-233,61	-274,68	-473,98	-473,5	-515,49
900	23,70	-173,06	-227,76	-262,21	-465,72	-464,18	-504,69
1000	24,05	-168,19	-222,03	-249,75	-457,50	-454,91	-493,68
Равновесное давление газов над нитридами и оксидами, МПа							
T , К:		N_2	N_2	N_2	O_2	O_2	O_2
600		$2 \cdot 10^{-35}$	$2 \cdot 10^{-45}$	$5 \cdot 10^{-55}$	$4 \cdot 10^{-89}$	$2 \cdot 10^{-89}$	$2 \cdot 10^{-97}$
700		$1 \cdot 10^{-29}$	$3 \cdot 10^{-38}$	$2 \cdot 10^{-45}$	$3 \cdot 10^{-75}$	$2 \cdot 10^{-75}$	$5 \cdot 10^{-82}$
800		$2 \cdot 10^{-25}$	$6 \cdot 10^{-33}$	$2 \cdot 10^{-38}$	$5 \cdot 10^{-65}$	$6 \cdot 10^{-65}$	$2 \cdot 10^{-70}$
900		$3 \cdot 10^{-22}$	$9 \cdot 10^{-29}$	$8 \cdot 10^{-33}$	$5 \cdot 10^{-57}$	$8 \cdot 10^{-57}$	$1 \cdot 10^{-61}$
1000		$1 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-25}$	$2 \cdot 10^{-28}$	$1 \cdot 10^{-50}$	$3 \cdot 10^{-50}$	$2 \cdot 10^{-54}$

* 1) $TiC + Zr = ZrC + Ti$, 2) $3/2Mg + 1/2N_2 = 1/2Mg_3N_2$, 3) $U + 1/2N_2 = UN$, 4) $Zr + 1/2N_2 = ZrN$, 5) $1/2U + 1/2O_2 = 1/2UO_2$, 6) $1/2Zr + 1/2O_2 = 1/2ZrO_2$, 7) $Mg + 1/2O_2 = MgO$.

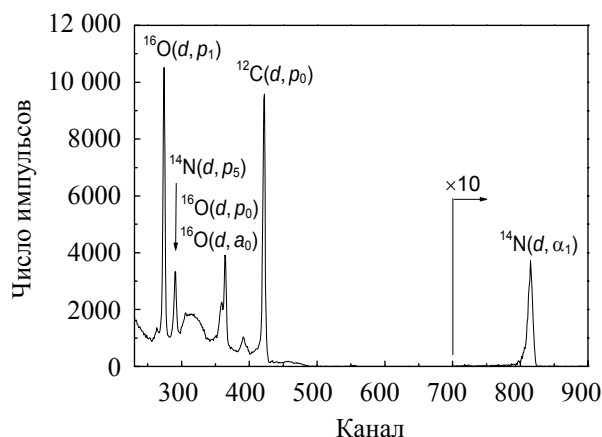
карбида циркония, поэтому использование стали со стабилизацией углерода титаном позволит избежать ее обезуглероживания и соответственно снижения прочностных свойств. При выделении водорода в ядерных реакциях нитрид циркония сохраняет устойчивость.

Состав и структуру покрытия, образовавшегося на поверхности стали, исследовали путем рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-1 с применением волнового рентгено-спектрального микроанализа INCA, а также методами ядерного микроанализа.

Ядерно-физические методы элементного анализа давно и успешно применяются для исследования поверхности реакторных материалов [7]. Измерения проводили на дейтронном пучке ускорителя ЭГ-2,5. Продукты взаимодействия дейтронов с мишенью регистрировали полупроводниковым спектрометром с поверхностно-барьерным детектором и соответствующими электронными блоками в стандарте КАМАК. Пучок фокусировали на образце в пятно размером 1 мм. Детектор помещали на расстоянии 63 мм от пятна пучка. Камера рассеяния была

электрически изолирована, чтобы измерить суммарный заряд ионов, попавших на образец.

Концентрацию азота и кислорода вблизи поверхности образца определяли измерением интегрального энергетического выхода ядерных реакций (d, p) и (d, α) с переходом остаточного ядра в основное состояние и на различные уровни возбуждения. Данные реакции имеют высокий энергетический выход. В этом случае измеряемый спектр регистрируется без помех, вызванных упругим рассеянием налетающих частиц, на ядрах основных элементов стали. Энергия налетающих дейтронов была выбрана в диапазоне от 1,2 до 2 МэВ. Конкретная энергия для каждого типа реакций выбиралась из условия максимума сечения соответствующего процесса и удобства измерения. На рис. 2 показан типичный спектр протонов, снятый для образца с нитридной защитой. Покрытие сформировано при 993 К в течение 50 ч в сплаве, состоящем из свинца, 2,25% по массе магния, 0,01% по массе циркония под давлением азота над расплавом 0,1 МПа.



Р и с. 2. Типичный спектр протонов и α -частиц из (d, p) - и (d, α) -реакции для образца стали 16X12BMCФБP с карбонитридным защитным покрытием при энергии налетающих дейтронов 2 МэВ под углом 150°

В эксперименте определяли полное количество атомов в слое на единицу площади. Оно пропорционально интегральному количеству отсчетов, зарегистрированных для соответствующей реакции, и может быть вычислено по формуле

$$d = \frac{N}{N_0} \frac{1}{\sigma \Omega},$$

где d — полное количество атомов в слое на единицу площади; N — интеграл под пиком; N_0 — полное число частиц, упавшее на мишень; σ — дифференциальное сечение реакции; Ω — телесный угол детектора.

Пересчет полного количества атомов на единицу площади в линейную толщину слоя защиты возможен при условии, что известна стехиометрия защитного слоя. Все полученные величины пересчитывали в предположении, что азот связан с цирконием в стали, образуя соединение ZrN, углерод образует соединение ZrC, кислород находится в соединении Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 . Рассчитанные значения толщины слоев указаны в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Глубина проникновения в сталь азота, углерода и кислорода

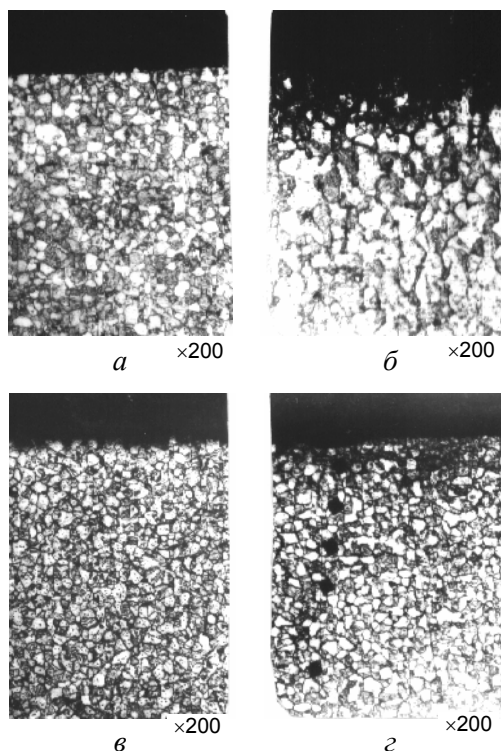
Элемент	Место	Толщина слоя, нм	Предположительная стехиометрия слоя
N	Точка 1 Точка 2	128 ± 15 87 ± 9	ZrN
O	Точка 2	293 ± 55	Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4
C	Точка 1	1750 ± 200	ZrC

Элементный состав определяли рентгено-спектральным микроанализом. Использовали растровый электронный микроскоп CamScan. Этот метод анализирует длину волны характеристического рентгеновского излучения, которое возникает при взаимодействии электронного пучка с образцом. По длине волны определяют элементы в зоне генерации рентгеновского излучения, по интенсивности излучения с данной длиной волны — концентрацию. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 7 нА. Количественный анализ проводили методом «трех поправок ZAF» с предварительной стандартизацией по эталонным образцам. Зона генерации рентгеновского излучения составляет около 2 мкм. Результаты анализа в среднем по трем точкам поверхности в участках, подверженных воздействию пучка дейтронов и неподверженных, и в четырех точках поперечного шлифа стали приведены в табл. 3.

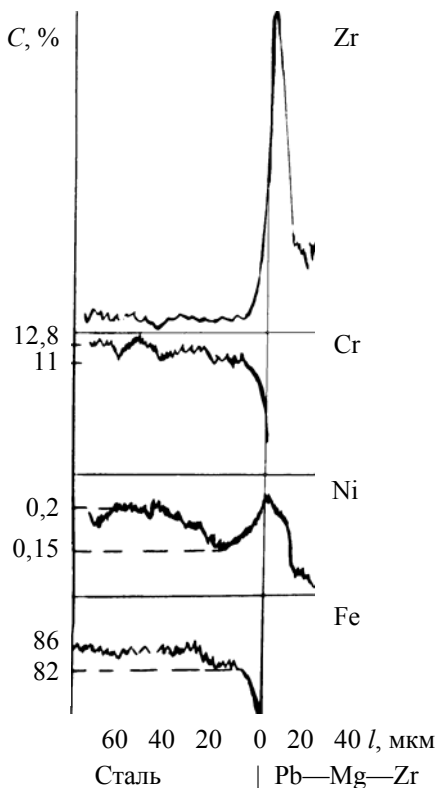
Т а б л и ц а 3. Элементный состав поверхности и поперечного шлифа стали 16X12BMCФБP с покрытием ZrN, сформированным при 993 К в течение 50 ч в сплаве Pb—Mg—Zr под давлением азота, атомная доля, %

Элемент	Поверхность стали		Поверхность поперечного шлифа			
	подверженная воздействию нейтронов	не подверженная воздействию нейтронов	1	2	3	4
Fe	43,5	54,6	78,9	77,4	79,9	85,2
Cr	7,2	9,1	10,3	10,3	9,7	9,8
V	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2
Pb	0	0	0	0	0	0
Mo	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3
Zr	6,9	6,4	3,3	1,5	2,4	0,2
Si	1,1	1,3	1,3	1,5	1,2	1,5
Mg	2,6	0,7	0,1	0,2	0,2	0
O	22	10,8	4,4	7,5	5,3	2
N	15,5	15,8	0	0	0	0
Ni	0,4	0,5	0,8	0,9	0,7	0,8

На поверхности стали X13M2C2 после испытаний при 923, 973 К длительностью до 200 ч с давлением азота 0,1 МПа над расплавом коррозионных повреждений не наблюдали, при этом обнаружили нитрид циркония, идентифицированный микрорентгеноспектральным и рентгеноструктурным анализами (рис. 3, 4). Та



Р и с. 3. Поперечный шлиф исходной стали X13M2C2 (а), испытанной в свинцово-магниевом расплаве при 923 К в течение 60 ч, аргоне (б), свинцово-магниево-циркониевом расплаве в течение 200 ч под давлением азота 0,1 МПа при 923 К (в), 923 К (г)



Р и с. 4. Содержание железа, хрома, никеля, циркония в стали X13M2C2 после испытаний в свинцово-магниево-циркониевом расплаве при 923 К в течение 140 ч под давлением азота над расплавом 0,1 МПа

же сталь, испытанная в свинцово-магниевом сплаве при 923 К в течение всего 60 ч под давлением аргона 0,1 МПа, имела существенное коррозионное повреждение поверхности (рис. 3, б).

В результате испытаний стали 16X12ВМСФБР и X13M2C2 в конвекционной петле с перепадом температуры 813—1023 К и скоростью движения свинцово-магниево-циркониевого теплоносителя 0,16 см при давлении азота в газовой полости 0,3 МПа также не обнаружено коррозионного повреждения: структура стали и масса остались неизменными на образцах, расположенных в областях с температурой 923 и 873 К. Средняя плотность потери массы образцов стали 16X12ВМСФБР, испытанных при 813 К, составила $0,0034 \pm 0,0002$ кг/м².

Результаты комплексного анализа покрытий на поверхности стали 16X12ВМСФБР (ZrN, ZrC), сформированных при 923—993 К в течение 50—1000 ч в сплаве Pb—2,25% по массе магния с добавкой циркония под давлением азота, показали, что цирконий и азот на поверхности стали присутствуют, причем согласно данным рентгеноструктурного анализа в стехиометрическом составе соединения ZrN. Толщину слоя нитрида циркония в силу его малости можно определить лишь с помощью пучка дейтронов при условии, что стехиометрия соединения известна.

Плотность покрытия нитрида циркония на поверхности стали, блокирующего ее коррозионное взаимодействие со свинцово-магниевым сплавом, позволяет предположить, что железо, хром и другие элементы стали регистрируются на поверхности образца в результате проникновения электронного пучка за пределы слоя нитрида циркония. Возможно также, что цирконий залечивает дефекты структуры стали и этим способствует антикоррозионной защите стали. Если экстраполировать линейной зависимостью потерю массы образцов стали 16X12ВМСФБР, испытанных при 813 К в течение 1000 ч, на ресурс использования ТВС (35 000 ч), максимальная потеря массы составит 0,12 кг/м², максимальное утонение стенки твэла — 15 мкм (3 мкм при параболической экстраполяции). Экстраполяция результатов исследований на длительный ресурс эксплуатации твэлов представляется правомерной, так как покрытие нитрида циркония очень тонкое (около 0,1 мкм за 50 ч испытаний при 993 К), состав стали почти не меняется

вплоть до 5700 ч испытаний при 973 К, не обнаружено проникновения свинца. Это свидетельствует о низкой диффузионной подвижности элементов в покрытии из нитрида циркония и отсутствии зоны внутреннего оксидирования, наличие которой приводит к ускорению коррозии при использовании оксидных покрытий. При более высокой температуре изменения массы образцов ферритно-мартенситной стали в течение 1000 ч не обнаружили.

Результаты исследований указывают на возможность антикоррозионной защиты поверхности стали 16X12ВМСФБР, контактирующей через жидкометаллический подслоя с нитридным топливом, посредством формирования защитного покрытия нитрида циркония при ресурсе ТВС 35 000 ч установки БРЕСТ-ОД-300.

Для возможности прогнозирования работоспособности оболочек твэлов на ресурс использования ТВС эффективным является метод исследований пучком дейтронов на ускорителе ЭГ-2,5, зафиксировавший в наших исследованиях проникновение азота на глубину менее 0,1 мкм за 50 ч испытаний при 993 К в предположении, что на поверхности стали формируется защитный слой ZrN (формирование этого слоя на поверхности стали 16X12ВМСФБР подтверждено рентгеноструктурным анализом).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-08-00535).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamov E.O., Orlov V.V., Smirnov V.S. Progress in lead cooled fast reactor design. — In: Proc. Intern. Conf. on Design and Safety of Advanced Nuclear Power Plants. Tokyo, Japan, Oct. 25—29, 1992, v. 2, paper № 16.6, p. 1—4.
2. Орлов В.В., Пикалов А.А., Сила-Новицкий А.Г. и др. Экспериментальный петлевой канал в реакторе БОР-60 для испытаний твэлов реакторов БРЕСТ. — В сб.: ТЖМТ-98, 1999, Обнинск, с. 521—528.
3. Кордюков А.Г., Леонов В.Н., Пикалов А.А. и др. Испытания макетов твэлов реактора БРЕСТ-ОД-300 в автономном свинцово-охлаждаемом канале БОР-60. — Атомная энергия, 2004, т. 97, вып. 2, с. 131—138.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982, т. IV, ч. 1, 623 с., т. IV, ч. 2, 560 с.
5. Рябин В.А., Остроумов М.А. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
7. Гурбич А.Ф., Истомин И.В., Шорин В.С. Ядерно-физические методы элементного анализа в проблеме массопереноса и коррозии реакторных материалов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1989, вып. 4(51), с. 73—83.

Поступила в Редакцию 30.06.08

УДК 621.039.73

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ШЛАКА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

*Бортникова М.С., Карлина О.К., Павлова Г.Ю., Семенов К.Н., Дмитриев С.А.
(МосНПО «Радон», г. Москва)*

В связи с большим объемом отработанных ионообменных смол, уже накопленных и образующихся при эксплуатации установок очистки радиоактивных технологических сред предприятий атомной промышленности, их кондиционирование является актуальным. Переработка пульпы отработанных ионообменных смол традиционными методами, как правило, приводит к значительному увеличению объема отвержденных радиоактивных отходов, подлежащих длительному хранению. Кроме того, традиционные

методы имеют существенные недостатки. Так, степень включения отработанных ионообменных смол в цементные матрицы без потери стабильности не превышает 7—10%, главный недостаток битумных компаундов — горючесть [1]. Преимуществом термической технологии, в частности, плазменного сжигания [2] является существенное (в 5—8 раз) снижение объема отходов, а также их перевод в стабильную неорганическую форму.