

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.039.546

ПОСЛЕРЕАКТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ НА ОБОЛОЧКАХ ТВЭЛОВ РБМК

Смирнова И.М., Филякин Г.В., Кузьмин С.В. (ГНЦ РФ — НИИАР, г. Димитровград)

Поверхностные отложения являются одним из факторов, влияющих на состояние материала оболочек твэлов. Поэтому представляется целесообразным получить данные о составе поверхностных отложений на облученных оболочках твэлов РБМК. Для этого была разработана технология их снятия с циркониевых оболочек с помощью специального устройства и химических реагентов [1, 2]. Это позволило снимать отложения в защитной камере с любых участков по длине твэлов без нарушения целостности изделия, материала оболочки и поверхностного слоя оксида циркония. Процесс растворения отложений оптимизирован по составу и объему реагента, а также температурно-временному режиму.

Химический способ снятия отложений наиболее предпочтителен и оправдан, так как исключает недостатки механического способа, усложняющие и обесценивающие последующий химический анализ проб. К этим недостаткам относятся невозможность удалить отложения, прочно сцепленные с очищаемой поверхностью, а также из мелких пор и язв, попадание в пробы оксидной пленки циркония и материала скребка или щетки, неизбежное усреднение результатов анализа из-за необходимости отбирать пробу с достаточно большой поверхности оболочки для получения представительной массы навески при наличии тонких слоев отложений. Предлагаемый химический способ полной или частичной очистки от отложений позволяет проводить последующее дооблучение твэла или материаловедческие исследования. Для количественного анализа химического состава отложений наиболее предпочтительным является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [3]. Этот метод анализа обладает высокой стабильностью излучения разряда, возможностью одновременного многоэлементного определения макро- и микрокомпонентов, линейностью градуировочных графиков в широком интервале концентрации. В связи с этим разработана и метрологически аттестована методика количественного анализа [4]. Погрешность измерений большинства контролируемых элементов составляет 1,7—5%.

Область применения методики распространяется на оболочечные трубы из циркониевых сплавов раз-

личного химического состава. В настоящее время можно контролировать в отложениях содержание 21 элемента (Fe, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Zr, Nb, Sn, Co, Ca, Mg, Si, Na, Al, Mo, K, B, Ti, Eu, U). Перечень элементов определялся степенью их влияния на формирование отложений и изменений свойств материала оболочки твэла, а также техническими возможностями спектрометра Spectroflame Modula S (Германия).

Элементный состав и распределение отложений исследовали на оболочках твэлов РБМК-1000 Ленинградской АЭС в интервале среднего выгорания урана 6—26,6 МВт-сут/кг. Наиболее подробно состав отложений определен для твэлов ТВС с дистанционирующими решетками из сплава Zr—1%Nb второго энергоблока, облученных до среднего выгорания 24,78 МВт-сут/кг (ТВС № 570, твэлы № 1, 2 из верхнего и № 3, 4 из нижнего пучка твэлов) и 23,92 МВт-сут/кг (ТВС № 567, твэлы № 5 из верхнего, № 6 из нижнего пучка).

Отложения снимали с участков оболочки твэла длиной 80 мм между дистанционирующими решетками. Координаты исследуемых участков (расстояние от заглушки твэла до центра исследуемого участка) определяли с погрешностью ± 10 мм (табл. 1).

Точность кривых распределения контролируемых элементов по высоте твэла определяется числом анализируемых участков. В качестве примера приведено распределение двух элементов — железа и меди (рис. 1). Положительные значения по оси абсцисс соответствуют координате твэла из верхнего, отрицательные — из нижнего пучка твэлов ТВС. В целях наибольшей информативности результаты исследований представлены в виде содержания элементов на единице площади поверхности оболочки твэла ($\text{мкг}/\text{см}^2$). Пересчет проводили с учетом объема раствора реагента, используемого для снятия отложений, и площади исследуемой поверхности оболочки.

Результаты исследований подтвердили неравномерность распределения элементов по высоте ТВС и выявили зоны их концентрирования на твэлах. Распределение элементов аналогично для твэлов одной ТВС, расположенных рядом, и отличается для разных ТВС.

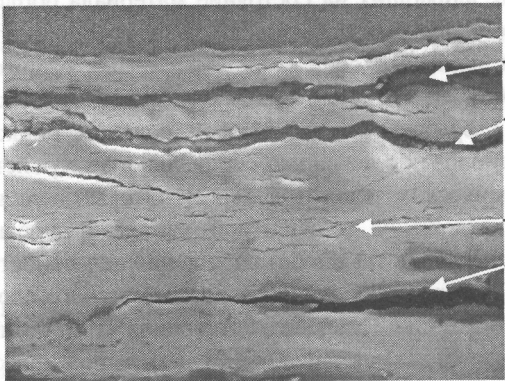
Таблица 1. Координаты центров исследуемых участков поверхности оболочек твэлов

ТВС	Условное обозначение *	Координата, мм							
		175	450	630	930	1610	2230	2690	3425
№ 570	1в	175	450	630	930	1610	2230	2690	3425
	2в	175	450	630	930	1610	2230	2690	3425
	3н	175	450	630	930	1610	2090	—	3285
	4н	175	450	630	930	1610	2090	—	3285
№ 567	5в	175	450	630	930	1610	2230	—	3425
	6н	175	260	630	930	1610	2230	—	3425

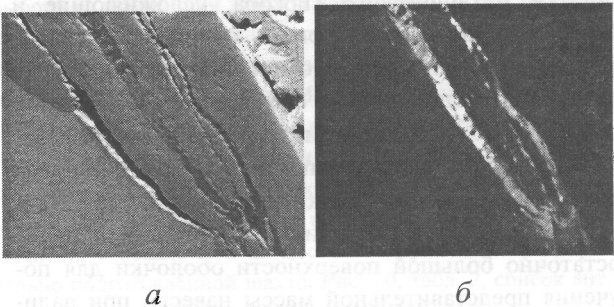
*В — верхний, н — нижний пучок твэлов.

В большинстве исследуемых твэлов максимальная толщина отложений в центре активной зоны и на участке газосборника не превышала 5 мкм и не могла вызывать существенных нарушений теплообмена. Поэтому образцы оболочек твэлов № 2 и 4 внешнего ряда ТВС № 570 исследовали методом электронной сканирующей микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, металлографического анализа для оценки распределения меди, способной провоцировать коррозионное повреждение оболочки. Кроме того, проводили механические испытания образцов для определения прочности и предела текучести.

На фотографии участка оболочки с максимальным содержанием меди хорошо виден оксидный слой, испещренный открытыми и закрытыми тангенциальными трещинами (рис. 2). Рентгеноспектральный микроанализ показал, что в трещинах открытого типа накапливается медь (рис. 3), следы хлора не обнаружены. В местах выхода меди к оболочке твэла



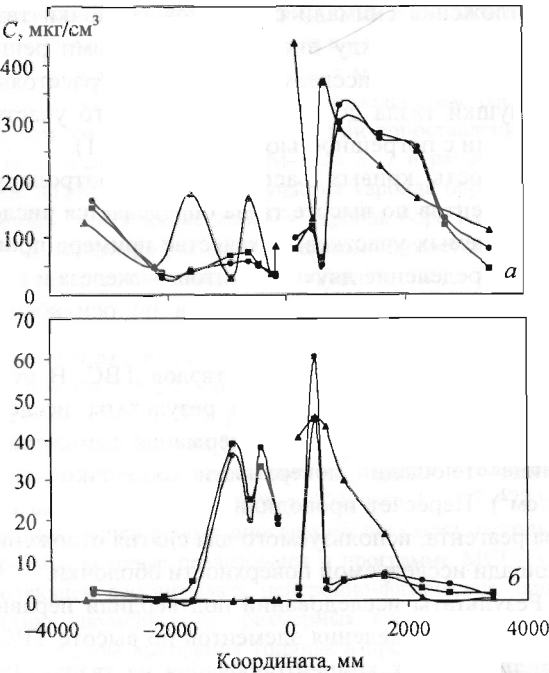
Р и с. 2. Оксидный слой циркония на оболочке твэла 2в ТВС № 570: а, б — открытые и закрытые тангенциальные трещины соответственно



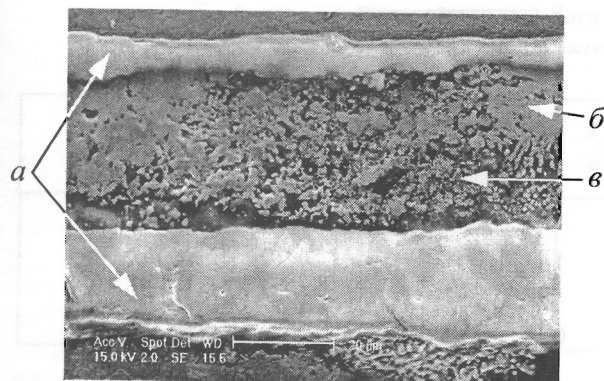
Р и с. 3. Металлографический шлиф в области окисления оболочки в обратнорассеянных электронах (а) и характеристическом рентгеновском излучении меди (б)

выявлены коррозионные повреждения. В трещинах закрытого типа элементы отложений не обнаружены. Отложения в открытых тангенциальных трещинах состоят из плотных и рыхлых участков, не разделенных послойно (рис. 4). Плотные отложения содержат до 90% оксида меди (CuO). В рыхлых отложениях, кроме оксида меди, присутствуют Fe, Si, Cr, Ni, Zn. Наличие Cl, Co, Na, Mg, Ca, Mn, Nb, Mo, Sn не зарегистрировано.

Образцы для механических испытаний вырезали на участках с наибольшим и наименьшим содержанием меди в отложениях (табл. 2). Испытания и обработка образцов результатов проведены в соответствии с разработанной в НИИАРе методикой выполнения измерений при растяжении кольцевых образцов



Р и с. 1. Содержание железа (а) и меди (б) на оболочках твэлов 4н—2в (■), 3н—1в (●) по высоте ТВС № 570, твэлов 6н—5в (▲) ТВС № 567



Р и с. 4. Вид отложений в полостях открытых тангенциальных трещин оксидного слоя циркония: а — оксид циркония; б, в — плотная и рыхлая масса соответственно

тонкостенных труб из циркониевых сплавов (СТП 086-373-99). Относительная погрешность при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе измерений $n = 3$ составляет для предела текучести 3—7%, временного сопротивления 1—4%. Наибольший разброс механических свойств наблюдается в месте центра активной зоны реактора, совпадающего в данном случае с зоной повышенного содержания меди в поверхностных отложениях на циркониевых оболочках твэлов. Можно предположить, что увеличение прочности связано с радиационным упрочнением, понижение — с коррозионными повреждениями, вызванными влиянием ионов меди.

Металлографические исследования подтвердили, что коррозионные процессы на оболочках твэлов и, как следствие, нестабильность механических свойств материала твэлов связаны с содержанием меди в отложениях.

Таким образом, разработанная технология снятия продуктов отложений с поверхности облученных оболочек циркониевых твэлов в сочетании с их количественным анализом методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой позволяет с большой достоверностью (относительная погрешность измерений составляет 1,7—5%) определять распределение элементов по высоте ТВС. Исследования подтвердили неравномерность содержания элементов по высоте ТВС. Распределение элементов отложений аналогично только для твэлов одной сборки, расположенных рядом в пучках ТВС.

Таблица 2. Результаты механических испытаний кольцевых образцов и координаты их вырезки

Номер твэла	Координата от заглушки, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа
2в	3224—3246	530, 540, 530, 520	580, 555, 570, 555
	936—952	560, 535, 555	595, 555, 610
	446—468	580, 470, 415, 495	510, 495, 495, 600
4н	452—474	435, 575, 445	490, 600, 570
	931—953	600, 500, 475	575, 560, 620
	3204—3226	505, 545, 530, 505	560, 570, 575, 530

Существенный вклад в развитие нодулярной коррозии оболочек твэлов вносят отложения оксида меди в сквозных трещинах слоя оксида циркония. Выявлена нестабильность механических свойств материала оболочки твэлов на участках наибольшего скопления меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова И.М., Кучкина И.Н., Марков Д.В., Неугодинов Д.С. Устройство для снятия поверхностных отложений с протяженных изделий. Пат. 55371. МПК⁷ C23G 3/00. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2006, № 22, с. 918.
2. Смирнова И.М., Кучкина И.Н., Лядов Г.Д., Марков Д.В. Способ получения проб продуктов отложений с поверхности оболочек циркониевых твэлов для проведения количественного анализа. Пат. 2263161. МПК⁷ C23G/12. — Там же, 2005, № 30, с. 725.
3. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург, УГТУ—УПИ, 2002. 202 с.
4. Смирнова И.М., Кушнир Ю.А. Метрологические аспекты анализа поверхностных отложений на оболочках твэлов водоохлаждаемых реакторов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. — В кн.: Сб. трудов НИИАР. Димитровград, НИИАР, 2007, с. 53—60.

Поступило в Редакцию 29.12.07

УДК 621.039.7...114 + 621.039.73

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС

Авраменко В.А., Войт А.В., Голуб А.В., Добржанский В.Г., Егорин А.С., Майоров В.С.,
Сергиенко В.И., Шматко С.И. (Ин-т химии ДВО РАН, г. Владивосток),
Корчагин Ю.П. (ВНИИАЭС, г. Москва)

Селективная очистка кубового остатка выпарных аппаратов АЭС от радионуклидов имеет существенное преимущество перед традиционными методами кондиционирования жидких радиоактивных отходов

(цементирование, битумирование), применяемыми в настоящее время. Преимущество связано прежде всего с уменьшением объема кондиционированных отходов, передаваемых в хранилища твердых радиоак-