

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

за освітнім ступенем магістра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: Механізми корозійних процесів ТВЕЛів та вплив їх на експлуатаційний ресурс у посиленому гідродинамічному режимі масопереносу теплоносія

Виконав: здобувач вищої освіти 2 курсу
за освітнім ступенем магістра

групи ЗМХТ – 17 – 222

галузі знань (спеціальності)

16 «Хімічна та біоінженерія»

(161 «Хімічні технології та інженерія»)

(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)

Абрамов В.С.

(прізвище та ініціали)

Керівник Калугін В.Д.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Тютюнник В.В.

(прізвище та ініціали)

Харків - 2019 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Освітній ступінь _____ магістр _____

Галузь знань _____ 16 «Хімічна та біоінженерія» _____
(шифр і назва)

Спеціальність _____ 161 «Хімічні технології та інженерія» _____
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри СХХТ

_____ О.В. Тарахно

“ 11 ” _____ 051 _____ 2019 року

**З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ**

Абрамова Владислава Сергійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи

Механізми корозійних процесів ТВЕЛів та вплив їх на експлуатаційний ресурс у посиленому гідродинамічному режимі масопереносу епслоносія

керівник роботи: _____ д.х.н., професор Калугін В.Д. _____

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “06” березня 2019 року № 37

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи 20 травня 2019 року

3. Вихідні дані до роботи:

1. Кодекс цивільного захисту України
2. Нормативні документи (СНиП, ДСТУ, ДБН, СН, інф. листи та ін.)
3. Наукова та науково-популярна література

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

1. Узагальнення довідникових даних стосовно поведінки корозії цирконієвих сплавів за різних температурних режимів, за наявності води і пару.
2. Вивчення впливу радіації на компоненти теплоносія.
3. Вивчення процесу та продуктів радіолізу води.
4. Механізми корозійних процесів на зовнішніх та внутрішніх стінках ТВЕЛів.
5. Вплив корозійних процесів різної природи на конструкційно-експлуатаційні характеристики та робочий ресурс твелів ядерного реактора.
6. Математичний розрахунок втрат цирконію за рахунок зовнішньої корозії.

7. Математичний розрахунок фінансових затрат на збільшення товщини стінки ТВЕЛів, з метою запобігання надзвичайній ситуації.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Презентаційний матеріал на 13 (тринадцяти) слайдах

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|----------|--|-------------------|-------------------|
| | | завдання видав | Завдання прийняв |
| Розділ 4 | Гончарова Т.А. викладач каф. У та ОД у СЦЗ | 11.03.2019 | 17.05.2019 |
| Розділ 5 | Дейнека В.В. доцент каф. СХХТ | 11.03.2019 | 17.05.2019 |

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів дипломного проекту (роботи) | Строк виконання етапів проекту (роботи) | Примітка |
|-------|---|---|------------|
| | Узагальнення довідникових даних стосовно поведінки корозії цирконієвих сплавів за різних температурних режимів, за наявності води і пару. | 16.03.2019 | 16.03.2019 |
| | Вивчення впливу радіації на компоненти теплоносія. | 21.03.2019 | 21.03.2019 |
| | Вивчення процесу та продуктів радіолізу води. | 28.03.2019 | 28.03.2019 |
| | Механізми корозійних процесів на зовнішніх та внутрішніх стінках ТВЕЛів. | 13.04.2019 | 13.04.2019 |
| | Вплив корозійних процесів різної природи на конструкційно-експлуатаційні характеристики та робочий ресурс твелів ядерного реактора. | 16.04.2019 | 16.04.2019 |
| | Математичний розрахунок втрат цирконію за рахунок зовнішньої корозії. | 19.04.2019 | 19.04.2019 |
| | Математичний розрахунок фінансових затрат на збільшення товщини стінки ТВЕЛів, з метою запобігання надзвичайній ситуації. | 30.04.2019 | 30.04.2019 |
| | Охорона праці та екологічна безпека | 07.05.2019 | 07.05.2019 |
| | Графічна частина | 10.05.2019 | 10.05.2019 |

Здобувач вищої освіти

В.С. Абрамов

Керівник роботи

В. Д. Калугін

РЕФЕРАТ

Звіт про ДР (ДП): 79 с., 24 рис., 3 табл., 51 джерел, 1 додатки.

Ключові слова: корозійні процеси, цирконієвий сплав, радіоліз, продукти радіолізу, теплоносій, цирконій, ТВЕЛ, ядерний реактор, кристалічна решітка, дифузія, оксидна плівка, уран, конструкційний матеріал, зовнішня стінка, внутрішня стінка, температура, робочий ресурс, нормальні умови експлуатації, надзвичайна ситуація, аварія на атомних електростанціях.

Об'єкт досліджень: ТВЕЛи на основі сплавів з Zr1Nb

Мета роботи: обґрунтування підвищення ефективності роботи ТВЕЛів та продовження експлуатаційного ресурсу на атомних електростанціях на основі результатів вивчення корозійних процесів ТВЕЛів в умовах гідродинамічного режиму масопереносу теплоносія.

Стислий зміст роботи та висновки:

В роботі було розглянуто експериментальні дані впливу різних факторів на корозію ТВЕЛів зі сплаву Zr1Nb, на основі яких було теоретично розраховано втрати цирконію, який переходить в оксид або в теплоносій, за вагою та товщиною стінки ТВЕЛу, а також економічні втрати від їх корозії. З метою запобігання надзвичайній ситуації було запропоновано збільшення товщини стінки ТВЕЛу.

Область використання: під час вибору конструктивного матеріалу для ТВЕЛів з метою продовження експлуатаційного ресурсу та зменшення матеріальних та фінансових втрат.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|----------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.СХ та ХТ | Лист |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | 4 |

ABSTRACT

Report on GW: _79_ p., _24_ draw., _3_ table, _51_ source, _1_ applications.

Keywords: corrosion processes of zirconium alloys, radiolysis, radioisotop material, zirconium, TVEL, nuclear reactor, crystal lattice, diffusion, oxide film, uranium, structural material, outer wall, internal wall, temperature, working resource, normal operating conditions, emergency situation, accident at nuclear power plants.

Object of research: TVLs based on warehouses with Zr1Nb

The purpose of the work: the justification for improving the efficiency of TVELs and the continuation of the operational resource at nuclear power plants on the basis of the results of the study of corrosion processes of TVELs in the conditions of the hydrodynamic mode of mass transfer of the coolant.

Summary of work and conclusions:

Experimental data on the influence of different factors on the corrosion of TVELs from the Zr1Nb alloy on the basis of which the losses of zirconium, which passes into the oxide or the coolant, on the weight and thickness of the TVEL wall, and the economic losses from their corrosion were calculated theoretically. In order to prevent an emergency, an increase in the thickness of the TVEL wall was proposed.

Scope of use: when choosing the constructive material for TVELs in order to prolong the operational resource and reduce material and financial losses.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|-----------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.СХ та ХТ | Лист |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | 5 |

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СЕРЕДОВИЩА НА КОРОЗІЮ СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТВЕЛІВ НА АТОМНИХ РЕАКТОРАХ.

1.1. Фізико-хімічні основи отримання теплової енергії при розпаді оксиду урану.

1.2. Діаграма стану для H_2O в інтервалі температур 0-100 °С та за високих температур (100-1200 °С) і тиску (від 2 до 20 кПа).

1.3. Корозія сплавів цирконію у воді і парах при температурі до 360 °С і наявності O_2 в сплавах, воді і парах. Вплив рН на корозію різних за хімічним складом сплавів цирконію в H_2O при $t=300-360^\circ C$.

1.3.1. Корозія Zr сплавів в воді і парах при температурі до 360°C і наявності O_2 в сплавах, воді і парах.

1.3.2. Вплив рН на корозію різних за хімічним складом Zr-сплавів O_2 в H_2O при температурах 300 – 360°C.

1.4. Корозія сплавів цирконію в парах H_2O в інтервалі температур 300-800 °С та в інтервалі температур 660-1200°C.

1.5. Вплив радіації на компоненти теплоносія.

1.5.1. Продукти радіолізу води.

1.5.2. Вимоги за хімічним складом до теплоносія.

| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65. СХ та ХТ РПЗ -1 | | | |
|-----------|-------------|-------------------------|--------------|-------------|--|-------------|-------------|---------------|
| <i>Зм</i> | <i>Лист</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підп.</i> | <i>Дата</i> | | | | <i>Листів</i> |
| Розробив | | <i>Абрамов В.С.</i> | | | <i>Механізми корозійних процесів ТВЕЛів та вплив їх на експлуатаційний ресурс у посиленому гідродинамічному режимі масопереносу теплоносія</i> | <i>Лім.</i> | <i>Лист</i> | <i>Листів</i> |
| Перевірив | | <i>Калугін В.Д.</i> | | | | | 6 | |
| Н. контр | | <i>Скородумова О.Б.</i> | | | | ЗМХТ-17-222 | | |
| Затв. | | <i>Тарахно О.В.</i> | | | | | | |

1.6. Обґрунтування використання сплавів Zr1Nb в якості конструкційного матеріалу ТВЕЛів.

1.7. Висновки до розділу.

РОЗДІЛ 2. МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЗОВНІШНІХ ТА ВНУТРІШНІХ СТІНКАХ ТВЕЛІВ.

2.1. Механізм зовнішньої корозії ТВЕЛів. Рівняння корозії на зовнішній стінці ТВЕЛу.

2.2. Механізм внутрішньої корозії за рахунок дифузії O_2 скрізь стінку та міжкристалічну корозію.

2.3. Механізм внутрішньої корозії за рахунок проникнення пару H_2O скрізь стінку. Рівняння корозії на внутрішній стінці ТВЕЛу.

2.4. Вплив корозійних процесів на техніко-експлуатаційні властивості і робочий ресурс ТВЕЛів.

2.4.1. Вплив температури по висоті ТВЕЛу на корозійні процеси.

2.4.2. Вплив міжкристалічної дифузії O_2 на внутрішню корозію ТВЕЛів.

2.4.3. Вплив хімічного складу теплоносія, наявність O_2 в теплоносії, тиску.

2.5. Моделювання процесу теплопередачі від теплоносія через стінку ТВЕЛу.

2.6. Висновки до розділу.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА КОНСТРУКЦІЙНО-ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА РОБОЧИЙ РЕСУРС ТВЕЛІВ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА.

3.1.1. Розрахунок зміни товщини стінки ТВЕЛу за нормальних умов експлуатації (окислення Zr на зовнішній стінці).

3.1.2. Розрахунок зменшення товщини стінки ТВЕЛів за період її роботи (460 діб) під час неконтрольованого переходу $Zr(OH)_4$ в розчин теплоносія.

3.1.3. Загальне зменшення товщини стінки при окремому

розрахунку

3.1.4. Фінансові втрати пов'язані з переходом цирконію в теплоносії.

3.2. Висновки до розділу

4. ЕКОНОМІКО-ОРГАНІЗАЦІЙНІ РОЗРАХУНКИ.

4.1. Фінансові затрати на збільшення товщини стінки ТВЕЛУ.

5. ОХОРОНА ПРАЦІ НА АЕС ТА ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.

5.1. Охорона праці на атомних електростанціях. Ризики негативних впливів природного та техногенного походження.

5.1.1. Ризики негативних впливів природного походження.

5.1.2. Ризики негативних впливів техногенного походження.

5.1.3. Забезпечення радіаційної безпеки на ЮАЕС.

5.1.4. Забезпечення ядерної безпеки на ЮАЕС.

5.1.5. Забезпечення екологічної безпеки на ЮАЕС.

ВИСНОВКИ.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

ВСТУП

В Україні атомна енергетика є стратегічно важливим елементом енергозабезпечення. На 2017 рік її внесок складає близько 50% від загальної кількості електроенергії, що виробляється. Успішне функціонування атомної енергетики – одна з необхідних умов забезпечення національної безпеки країни.

Структура енергетичної бази України формувалася протягом багатьох десятиліть і визначалася енергетичною політикою колишнього СРСР та використанням єдиної енергетичної системи. Україна належала до енергодефіцитних республік, маючи змогу покрити свої потреби у вугіллі лише на 50%, у нафті – 10-12%, у природному газі – на 20-25%. Тому було взято курс на розвиток атомної енергетики. Протягом 70-80х років у республіці розгорнулося будівництво мережі АЕС.

Першою з них була Чорнобильська (ЧАЕС), блок №1 якої було введено в роботу в 1977р. У наступні роки розгорнулося будівництво Рівненської, Запорізької та Хмельницької станцій [1].

Сьогодні в Україні працює чотири АЕС, на яких діють 15 енергоблоків типу ВВЕР (водо-водяний енергетичний реактор) загальною потужністю 13880 МВт. За останнє десятиліття загальне щорічне виробництво електроенергії в Україні збільшилось, зросла й частка енерговиробітку на атомних електростанціях. Тобто, атомна енергетика перетворилася на основний стабілізуючий фактор енергетичної системи країни. Усі ці факти, а також аналіз енергетичних потреб країни та можливостей їх задоволення свідчать про доцільність і необхідність розвитку в Україні атомної енергетики. Вибір саме такого шляху відповідатиме і світовій тенденції.

Однією із актуальних тем, над якими працюють технологи кожної АЕС, є вивчення корозії ТВЕЛів у зв'язку із необхідністю збільшення експлуатаційного ресурсу, тому дослідження кінетики та механізмів корозії ТВЕЛів є актуальним напрямком досліджень.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 9 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Мета роботи: обґрунтування підвищення ефективності роботи ТВЕЛів та продовження експлуатаційного ресурсу на атомних електростанціях на основі результатів вивчення корозійних процесів ТВЕЛів в умовах гідродинамічного режиму масопереносу теплоносія.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 10 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Розділ 1. ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СЕРЕДОВИЩА НА КОРОЗІЮ СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТВЕЛІВ НА АТОМНИХ РЕАКТОРАХ

Для вирішення проблеми вибору сплавів цирконію, як конструктивного матеріалу ТВЕЛів, у зв'язку з їх корозією в умовах експлуатації в атомних реакторах, був зроблений огляд наукової інформації за результатами корозійних випробувань цирконієвих сплавів.

Для цього було вивчено:

фізико-хімічні основи отримання теплової енергії, діаграма стану води в інтервалах температур 0 – 100°C та 100 – 1200°C;

вплив рН на корозію цирконієвих сплавів при температурах 300 – 360°C;

корозію сплавів в парах води в інтервалах температур 300 – 800°C та 660 – 1200°C.

Розглянуті і запропоновані механізми зовнішньої і внутрішньої корозії; розглянуто процес та продукти радіолізу води.

На основі цих матеріалів були висунуті пропозиції по впливу корозії на техніко-експлуатаційний режим і робочий ресурс ТВЕЛів.

1.1. Фізико-хімічні основи отримання теплової енергії при розпаді оксиду урану

Уран – 238 містить 92 протона і 146 нейтронів, а уран – 235 також 92 протона, але 143 нейтрона. З урану – 238 вибивається контактна група, яка складається з 2-х протонів і 2-х нейтронів – і він таким чином перетворюється в торій – 234.

Трансформація торію проходить наступним чином – один з його нейтронів перетворюється в протон і торій – 234 вже має в своєму ядрі 91 протон і 143 нейтрона. При цьому вилітає один із електронів, який став неспареним. Далі слідує ще декілька перетворень які супроводжуються випромінюванням і весь ланцюг закінчується стабільним нуклідом свинцю, як показано на рис. 1.1. і таблиці 1.1 [2].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 11 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

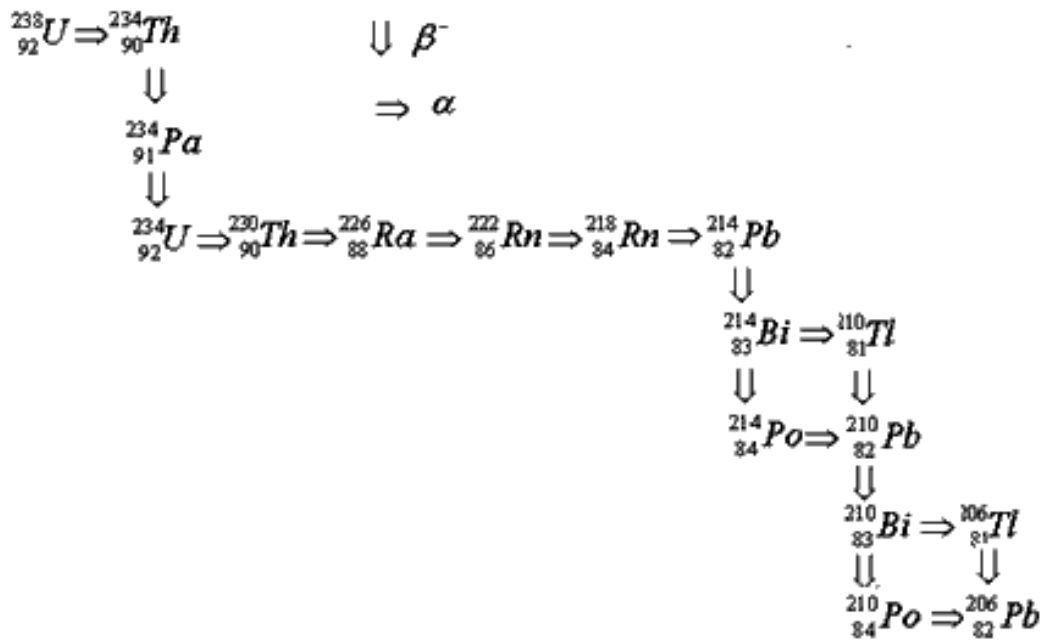


Рис. 1.1. Схема розпаду урану

Таблиця 1.1.

Ланцюг перетворень

| Нуклід | Період напіврозпаду | Вид випромінювання |
|-------------------|---------------------|--------------------|
| Уран – 238 | 4.47 млрд. років | α |
| Торій – 234 | 24.1 діб | β |
| Протактиній – 234 | 1.17 хвилин | β |
| Уран – 234 | 245000 років | α |
| Торій – 230 | 8000 років | α |
| Радій – 226 | 1600 років | α |
| Радон – 222 | 3.823 діб | α |
| Радон – 222 | 3.05 хвилин | α |
| Полоній – 218 | 26.8 хвилин | β |
| Свинець – 214 | 19.7 хвилин | β |
| Вісмут – 214 | 0.000164 секунд | α |
| Полоній – 214 | 22.3 років | β |

| | | |
|---------------|-----------|----------|
| Свинець – 210 | 5.01 діб | β |
| Вісмут – 210 | 138.4 діб | α |

При кожному акті розпаду вивільняється енергія, яка передається далі у вигляді випромінювання. Повне виділення енергії за один акт розпаду складає 200МеВ (рис.1.2.).

Природний уран містить два ізотопи – уран – 235 і уран – 238. Основною речовиною, яка ділиться, є уран – 235, вміст якого зазвичай 0.7 %. Його ядра діляться при дії як швидких, так і теплових нейтронів, а уран – 238 лише при впливі швидких нейтронів. Тому ізоотоп урану – 238 є поглиначем нейтронів і заважає протіканню ланцюгової реакції. В цьому випадку для протікання реакції треба збагатити природний уран збільшивши вміст урану – 235 більш ніж в 10 разів [3].

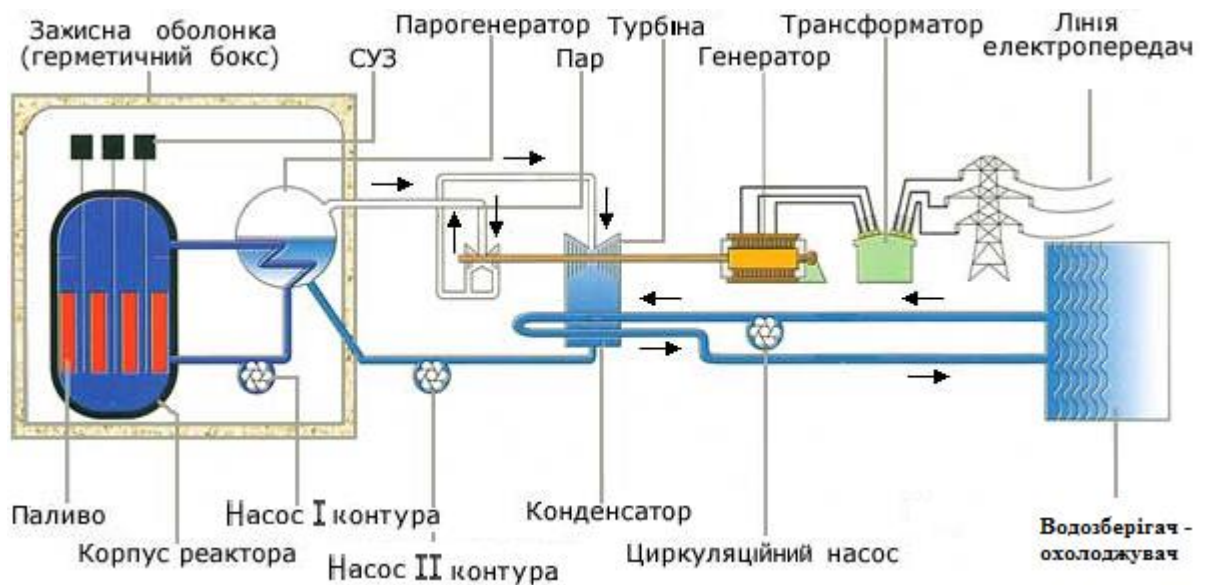


Рис. 1.2. Схема роботи циклу отримання теплової енергії.

В активній зоні реактору розташовуються ТВЕЛі. Вони зібрані в касети, які включають в себе декілька десятків ТВЕЛів. По каналам через кожну касету протікає теплоносій. Реакція починається, коли всі ТВЕЛі знаходяться в активній зоні. Занурюючи і витягуючи паливні стержні – реакцією можна керувати.

Під час розпаду урану виділяється теплова енергія, яка передається воді, що омиває цю зону – перший контур, в якому температура дорівнює 280 – 320°C. Далі вода віддається другому контуру, після чого на лопатки турбіни, які виробляють енергію.

Таким чином можна зробити висновок, що уран – 235 є основним ізотопом який в процесі поділу вивільняє велику кількість енергії, якщо створити для нього необхідні умови [4].

1.2. Діаграма стану для H₂O в інтервалі температур 0-100 °C та за високих температур (100-1200 °C) і тиску (від 2 до 20 кПа).

Однокомпонентна система складається з індивідуальної речовини, що може існувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура й тиск.

В конкретному нашому випадку як однокомпонентну систему будемо розглядати воду. Важливість знання властивостей цієї системи визначається хоча б тим, що воду використовують в якості теплоносія в атомних реакторах.

Нижче приведено фазову діаграму води за температури 100°C.

Згідно з правилом фаз максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для водної системи дорівнює 3 і на діаграмі повинна зображуватися точкою (потрійна точка О на рис. 1.3.) [5].

У точці «о» існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску ($P = 4,579 \text{ мм рт.ст.} = 609 \text{ Па}$, $T = 0,010 = 273,16 \text{ К}$). Якщо змінити в цій точці одну зі змінних, то зникне одна з фаз. Наприклад, якщо збільшити температуру, то зникне тверда фаза.

Після зникнення твердої фази залишиться двофазна система «рідина-пара». Лінія ОС відображає рівновагу рідина - пара. У цій системі можна змінювати або тиск, або температуру, і все одно система буде залишатися двофазною. Якщо

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 14 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

підвищувати температуру, то тиск буде автоматично збільшуватися, згідно продовженню кривої ОС.

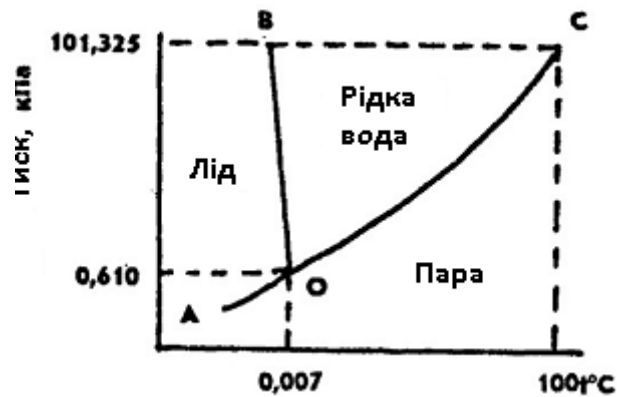


Рис. 1.3. Діаграма фазового стану води

При подальшому підвищенні температури лінія ОВ скінчиться в точці В – критичній точці, вище якої рідина не може існувати. Оскільки система зображується точкою, вона інваріантна. Отже, в критичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина, пара та позакритична фаза (іноді говорять – газ) [5].

Якщо в потрійній точці відводити від системи тепло, то зникне рідина. Система набуде двофазного стану: «лід – пара». Вона моноваріантна (крива АО). Нахил кривих ОС і АО може бути знайдений із рівняння Клапейрона-Клаузіуса, що описує залежність тиску пари від температури. Для рівноваги «рідина-пара» та «тверде тіло – пара» можна використовувати приблизну форму фазового переходу:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (1.1)$$

де P – тиск,

T – температура,

Q – прихована теплота,

R – газова стала.

Якщо в потрібній точці спробувати збільшити тиск (наприклад, зменшуючи об'єм системи), то це призведе до конденсації пари. Поки не зникне вся пара, тиск буде постійним. Крива ОВ описує двофазну моноваріантну систему «тверде тіло – рідина». Це, по суті, крива залежності температури плавлення води від зовнішнього тиску. Її нахил також визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, але тепер треба брати точну його форму, оскільки молярні об'єми рідини і твердого тіла близькі один до одного:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_p - V_o)} \quad (1.2)$$

Таким чином, нахил кривої ОВ буде визначатися різницею $V_{тв} - V_p$. Для води молярний об'єм твердої фази більший за молярний об'єм рідкої фази, а крива ОВ нахилена вліво. Це аномалія (те саме спостерігається у чавуну і вісмуту), у більшості речовин $V_{тв} - V_p > 0$, і відповідна крива нахилена вправо.

Якщо взяти будь-яку двофазну моноваріантну систему, наприклад рідина-пара (точка m), і при постійній температурі змінювати тиск, то зникне ще одна фаза: при підвищенні тиску – пара, при зниженні – рідина. Таким чином, приходимо до однофазної системи з двома ступенями вільності. Система диваріантна. Вона зображується областями площини, що лежать між кривими. Область АОС – область пари, СОВ – рідини, АОВ – твердої фази [4].

Розглянемо подальшу трансформацію діаграми стану води за параметрів (p, t) роботи. Загальний вид діаграми представлено на рис. 1.4.

Почнемо аналіз з режимів роботи реактора. Тиск в першому контурі складає 16 МПа = 160 кгс/см² в якому циркулює теплоносій – не кипляча вода. Вона надходить в реактори з температурою близько 289 °С, нагрівається в ньому до 322°С в направляється в парогенератор, де віддає своє тепло другому контуру. Кипляча вода другого корпусу перетворюється в насичений пар з температурою 280 °С з тиском 6,4 МПа і вологістю 0,2%.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 16 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

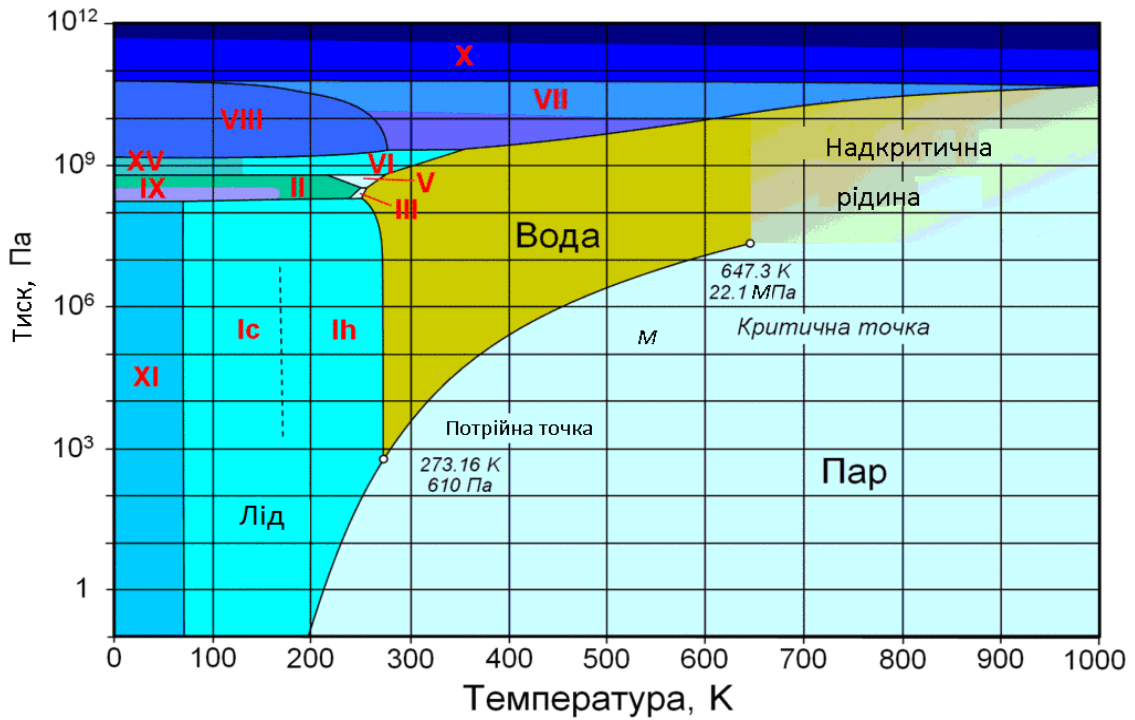


Рис. 1.4. Діаграма стану води за високих параметрів

Таким чином, при стандартних умовах температура кипіння води складає 100°C. У випадку з атомним реактором: в першому контурі за тиску 16 МПа і температури 322°C вода знаходиться в рідкому стані, а в другому контурі за тиску 6,4 МПа перетворюється в насичений пар з температурою 280°C. Умови перетворення теплоносіїв за останньою стадією теплообміну бачимо на діаграмі рис. 1.4., де область існування пари знаходиться у стані надкритичної рідини [6].

1.3. Корозія сплавів цирконію у воді і парах при температурі до 360°C і наявності O₂ в сплавах, воді і парах. Вплив рН на корозію різних за хімічним складом сплавів цирконію в H₂O при t=300-360°C

Цирконій сильно окислюється повітрям при температурі 300- 400°C, то досить стійкий у воді. Він придатний для виготовлення захисних оболонок тепловиділяючих елементів, що охолоджуються водою або рідкими металами (натрієм, калієм). Нелегований цирконій втрачає свою стійкість у воді при

температурі 300-320°C. Отже, стійкість його сильно залежить від температури. З додаванням до цирконію 1,5% олова, 0,12% заліза, 0,05% нікелю і 0,1% хрому (циркалой 2) окісна плівка не руйнується. Сплав циркалой 2 стійкий у воді і парі при високих температурах. Зі збільшенням концентрації азоту і вуглецю в сплаві стійкість його у водяній парі при високому тиску знижується. Стійкість сплаву сильно залежить і від стану його поверхні ніж чистіше оброблена поверхня, тим вище стійкість сплаву. Гладка поверхня досягається травленням в 35-відсоткової азотній кислоті з концентрацією 1-2% фтористого водню, при кімнатній температурі. Швидкість рівномірної корозії цирконію при високих температурах зазвичай не перевищує 0,01-0,02 мм рік. У воді, що містить кисень, при температурі 318°C швидкість його корозії становить 0,01-0,1 мг СМР - міс. Поведінка цирконію в воді-при температурі 316°C і в парі при температурі 400°C однаково. З підвищенням тиску пари при температурі 400°C від 1 до 100 - швидкість корозії збільшується в 20-40 разів. Під час опромінення в воді при температурі 283°C і потоці нейтронів 10 п см швидкість корозії сплаву цирконію була в 50 разів вище, ніж без опромінення. У зв'язку з тим, що чистий цирконій через відсутність у нього стабільності антикорозійних і механічних властивостей для масового виробництва захисних оболонок непридатний, були досліджені його сплави з ніобієм, який виявився найкращим. Це пояснюється тим, що сплав при підвищених температурах володіє більш високими механічними властивостями ніж інші; крім того, виробництво сплаву значно простіше, чим багатоконпонентних сплавів, до складу яких повинні входити олово, залізо і нікель.

1.3.1. Корозія Zr сплавів в воді і парах при температурі до 360°C і наявності O₂ в сплавах, воді і парах

В даний час дослідники багатьох країн ведуть роботи по вдосконаленню існуючих цирконієвих сплавів і створення нових, здатних надійно працювати в реакторних умовах при температурах 300-350°C у воді високих параметрів. Досліджуваний в даний час для застосування в Україні сплав на основі

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 18 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

кальцієтермічного цирконію містить підвищені кількості кисню (до 0,16 мас.%). Проводилися тривалі корозійні дослідження сплавів при 350°C в воді. Склад води за основними добавками відповідав теплоносію реактора ВВЕР-1000 Він містив борну кислоту H_3BO_3 в концентрації 7 - 8 г / л; KOH - 0,025 г / л; NH_3 - 0,014 г / л, решта - бідистильована вода; рН розчину становив 7,0 - 7,2. Тривалі випробування сплавів проведені протягом 1000 год. Результати випробувань при 350°C показані на рис.1.5.

Як видно з графіків, приріст для зразків сплаву Zr1Nb потрійної шихти близькі до приросту зразків штатного сплаву E110: або збігаються за значеннями в межах розкиду, або мають дещо менші значення. Вид оксидних плівок практично збігається у Zr1Nb і E110. Тривалі випробування зразків обох типів сплавів, які проведені при температурі 400°C в парі (рис. 1.6.), підтвердили дані експресних випробувань.

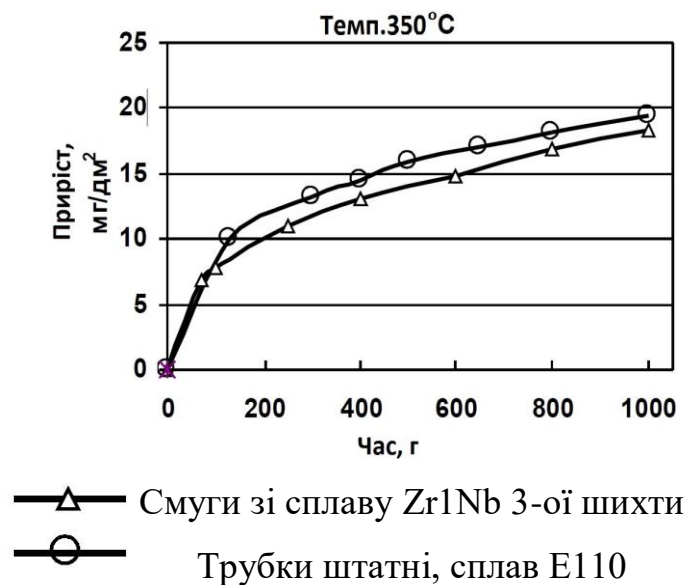


Рис. 1.5. Кінетика корозії цирконієвих сплавів в високотемпературній воді складу теплоносія в реакторі ВВЕР-1000 при температурі 350°C і тиску 16,5 МПа

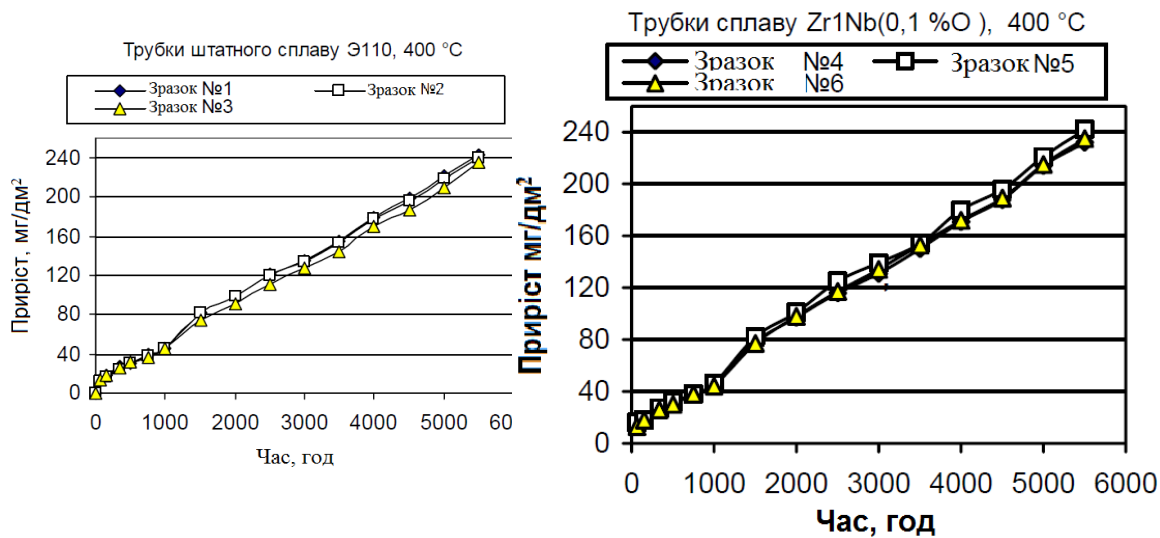
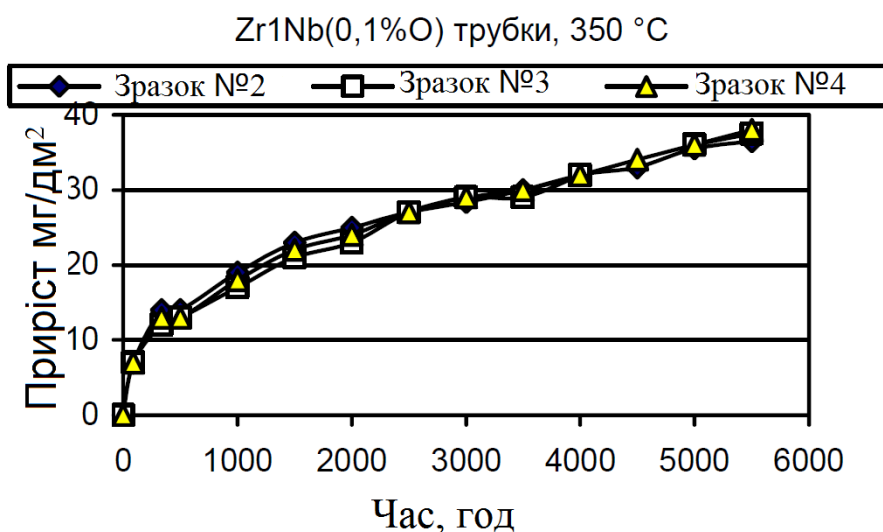


Рис. 1.6. Тривалі випробування в водяній парі зразків із сплаву Zr1Nb (0,1% O) і штатного сплаву E110 за температури 400 °С

На сплавах утворювалися суцільні захисні плівки оксиду темно-синього і темно-сірого кольору. Закономірності корозійних процесів описуються кубічним законом, властивим процесу корозії відомих цирконієвих сплавів (типу циркалой і іншим).

Необхідно також розглянути поведінку ТВЕЛів при температурі 350°С, оскільки ця температура є робочою. На рис. 1.7. показані криві окислення для 3-х зразків досліджуваного сплаву [7].



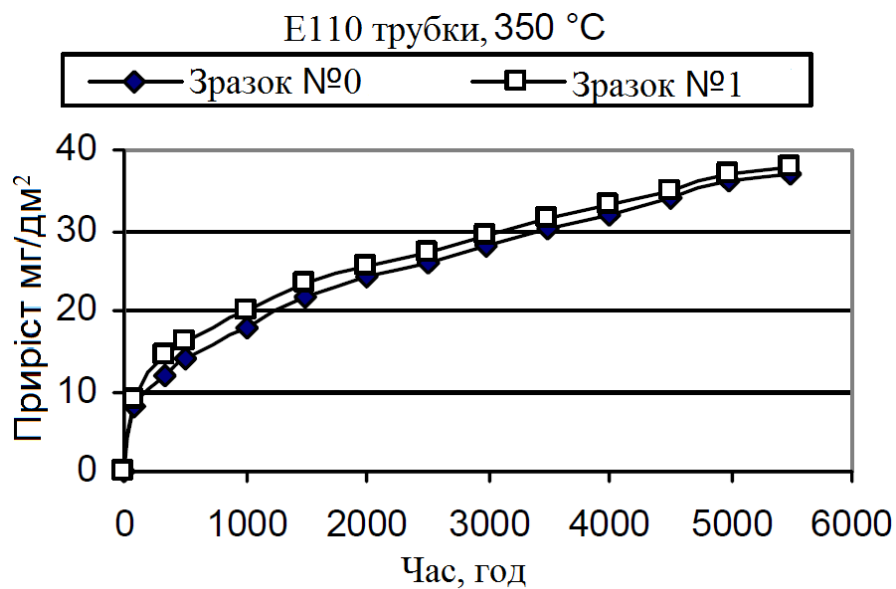


Рис. 1.7. Кінетика окислення в високотемпературній воді 3-х зразків труб із сплавів Zr1Nb і E110 за температури 350°C

Результати корозійних автоклавних випробувань при 350°C зразків пластин, прокатаних з литого сплаву Zr1Nb потрійної шихти, показують високу корозійну стійкість при експресних випробуваннях. І хоча дані випробування розглядаються як попередні і вимагають подальших досліджень, можна зробити висновок, що сплав Zr1Nb потрійної шихти, що містить менше 0,10% домішки кисню, можна рекомендувати до використання в подальших технологічних розробках експериментальних виробів для застосування в атомній техніці, оскільки величини приростів для зразків стрічок-смуг при температурі 350°C, показують, що величина корозійного приросту у зразків з смуг сплаву Zr1Nb потрійної шихти дещо менше, ніж у зразків E110. Порівнюючи приріст за температури 350°C і 400°C можна помітити, що різниця приростів дуже відрізняється, майже в 5-6 разів за однаковий час випробувань. В роботі також відмічено деяке зростання приростів при тривалих корозійних випробуваннях в воді сплавів Zr1Nb при збільшенні вмісту кисню від 0,12% до 0,16% - збільшення приросту невелике [8].

1.3.2. Вплив рН на корозію різних за хімічним складом Zr-сплавів O₂ в H₂O при температурах 300 – 360°C.

В даному розділі досліджували вплив кислотності рН середовища на корозію сплавів Zr1Nb і Zr-Fe-Sn-Nb в порівнянні з чистим цирконієм [9]. Розглянемо чистий цирконій (рис. 1.8. а). В певних областях рівня рН протягом проходження корозії утворюються заряджені частини такі як ZrO₂, Zr(OH)₃⁺, Zr(OH)₄, Zr(OH)₅⁻. Сполука ZrO₂ представляє собою оксидну плівку, тому швидкість корозії в широкому діапазоні рН майже не змінюється. Якщо розглядати гідроксо-комплекси Zr(OH)₃, Zr(OH)₄, Zr(OH)₅, то вони підвищують рівень рН і інтенсивність корозії збільшується.

Розглянемо сплав Zr+1%Nb (рис. 1.8. б). Цей сплав у своєму складі не містить домішок, тому спираючись на графік можна побачити, що швидкість корозії в кислій області рН знижується, в нейтральній зоні стабільний, а ось в лужній області стрімко зростає [10].

Розглянемо сплав Zr-Fe-Sn-Nb (рис. 1.8. в). Оскільки в даному сплаві ми маємо домішки заліза, олова і ніобію, які інгібують процес корозії, він знаходиться приблизно на одному рівні.

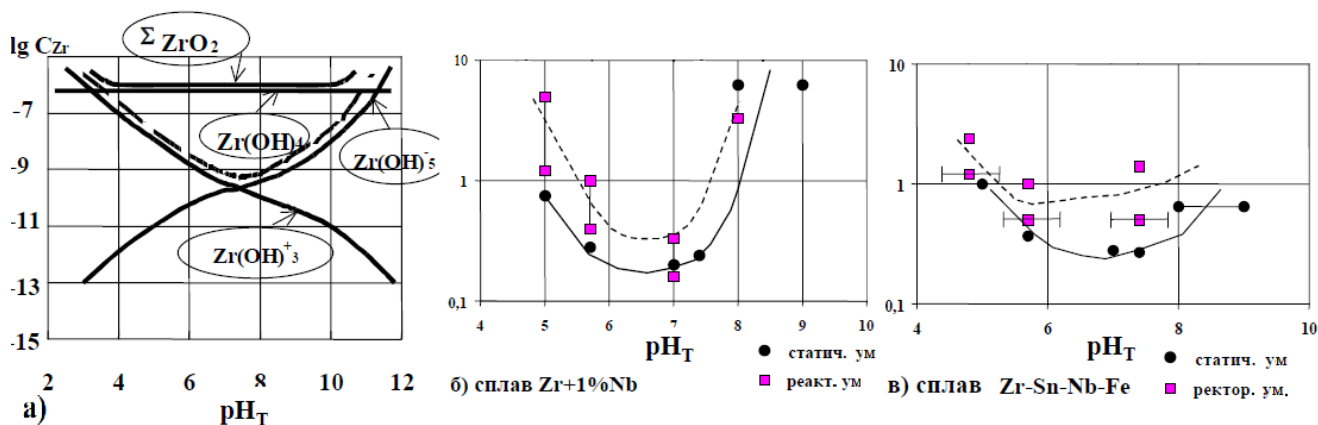


Рис. 1.8. Залежність розрахункової розчинності продуктів корозії цирконію (моль/кг) в воді при 350°C (а) і корозії сплавів Zr1Nb (б) і Zr – Nb – Sn – Fe.

Після детального розгляду вищевикладених графіків можна зробити висновок, що для зменшення корозійних процесів необхідно тримати рівень рН межах $7 \pm 0,2$ [11].

1.4. Корозія сплавів цирконію в парах H_2O в інтервалі температур 300-800°C та в інтервалі температур 660-1200°C

Інтервал температур 300 - 800°C. Проведені випробування імітували умови аварій при великих течах і розривах головної циркуляційної труби 1-го контуру реактора ВВЕР-1000 зі зневодненням активної зони, падінням тиску в реакторі до 0,1 МПа і підвищенням температури ТВЕЛів до 1200°C. Внаслідок гіпотетичного порушення умов експлуатації можливе підвищення температур оболонок ТВЕЛів від робочих 300 - 350 до 600 - 800°C [12].

Зростання температури оболонок ТВЕЛів може відбуватися також при локальних перегрівках від осадження продуктів корозії, при зіткненні ТВЕЛів і зменшенні прохідних перетинів, а також у випадках утворення течі, коли виникнення і перебіг аварії буде проходити протягом декількох годин аж до локалізації аварії і зниження температури до 30 - 50 °C. Метою даної роботи було вивчення кінетики окислення сплавів і змін властивостей досліджуваних матеріалів після нагрівання в досліджуваному діапазоні температур.

Підготовлені зразки труб нагрівали в потоці пари і витримували певний час з періодичним зважуванням на мікроаналітичних вагах ВЛР-20. Після експозицій проводили структурні дослідження і механічні випробування. Механічні випробування проходили на установці МР-0,5 з використанням кільцевих зразків, вирізаних з окислених труб на токарному верстаті. У разі відшарування продуктів корозії, експерименти з окисленням зразків були проведені в кварцових пробірках.

На рис. 1.9. наведені криві приростів при температурах 300, 350, 400°C за період 10 год при тиску 0,1 МПа. Криві окислення описуються рівнянням $(\Delta m / S) \propto t^n$

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 23 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

$= K \cdot t$, де K – константа окислення, а $n = 3$. На рис. 1.10 представлений логарифмічний графік залежності константи окислення від зворотного абсолютної температури випробувань в цьому ж інтервалі температур [13].

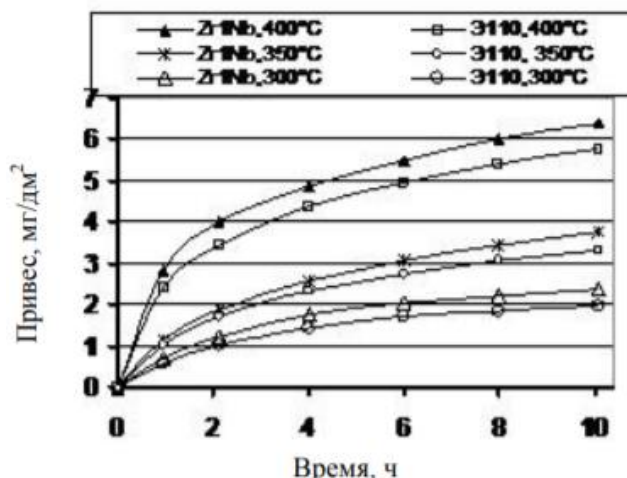


Рис. 1.9. Залежність приросту на зразках з Zr1Nb і E110 при окисленні в парах води ($P=0,1$ МПа) при температурах 300, 350, 400°C

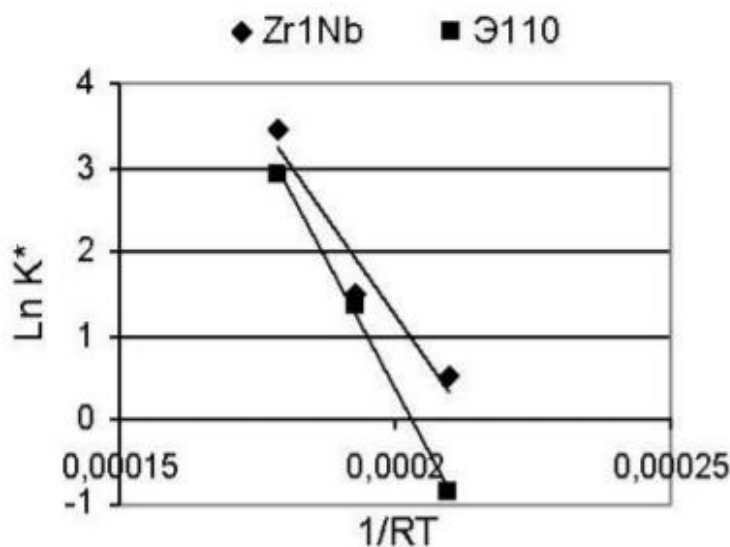


Рис. 1.10. Залежність константи окислення від зворотної абсолютної температури окислення і тому ж інтервалі температур.

З графіків і розрахункових даних отримані рівняння залежності логарифмів констант окислення від зворотного абсолютної температури окислення. $\ln K_{Zr1Nb} = -92632x + 19,789$ для сплаву Zr1Nb і $\ln K_{E110} = -121667x + 24,735$ для E110, де $x =$

1 / RT. З рівнянь випливає, що значення енергії активації при температурах 300 - 400 °С рівні 22,2 ккал / моль для Zr1Nb і 29,1 ккал / моль для E110. Розрахункова товщина оксидної плівки визначалася за формулою:

$$h = (\Delta m/s) * 1/\rho * M/m = \Delta m * M/s * \rho * m, \quad (1.3)$$

ρ - щільність оксиду ZrO₂, г / см³,

M і m - молекулярна маса ZrO₂ і атомна маса Zr відповідно.

На рис. 1.11. і 1.12 наведені залежності приростів зразків від часу окислення у водяній парі при тиску 0,1 МПа протягом 10 год при температурах 500 - 800 °С [14].

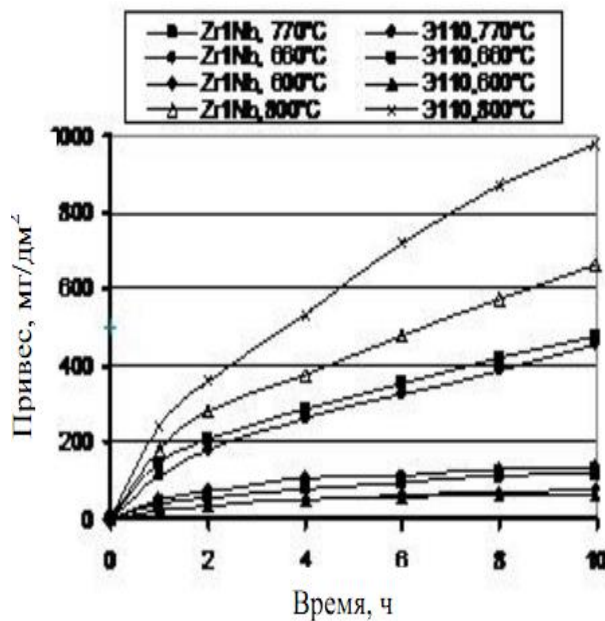


Рис. 1.11. Крива приросту за температур 660, 770, 800°C за період 10 годин за тиску 0,1 МПа;

Розрахункові значення товщини плівок визначались виходячи з табличних значень щільності двоокису цирконію, яка при кімнатній температурі 5,68 г/см³. Можна побачити, що після витримки при температурах 500 і 600°C оксидні шари суцільні, а при температурах 660 і 770°C явно виражені тріщини.

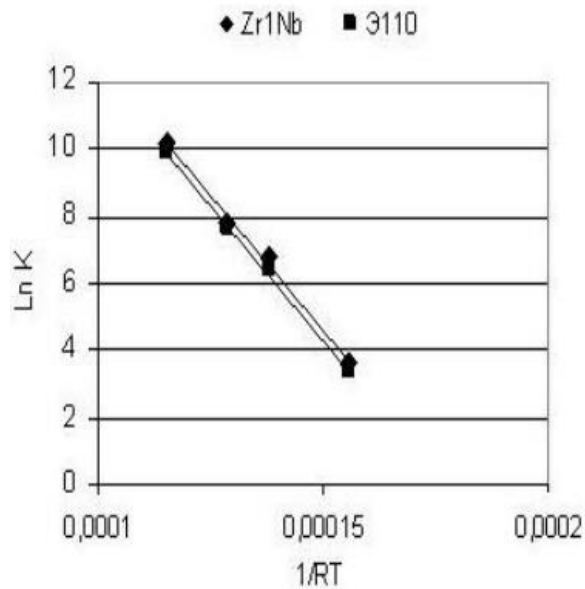


Рис. 1.12. Логарифмічний графік залежності константи окислення від зворотної абсолютної температури для інтервалу температур 300...800°C.

Дані про товщину плівок, визначеної з розрахунку, становили приблизно 5, 8 і 30 мкм при температурах 600, 660 і 770°C відповідно. При 800°C товщина оксидних плівок досягала 66 мкм для сплаву E110 і 42 мкм для сплаву Zr1Nb. При цьому спостерігалися відшаровування і осипання плівок, які в більшій мірі відбувалися на сплаві E110 (див. рис. 5, в і е). Відзначено розходження в значеннях товщини плівок, визначених металографічним методом і розрахунковим способом, на трубках з обох типів сплавів.

Більш детальні дослідження структури оксидних плівок вивили значну нерівномірність їх товщини після випробувань за всіх температур (рис. 1.13.) [15].

Що стосується оксидних плівок то можна бачити, що після витримки при температурах 500 і 600°C вони суцільні, в той час як після витримки при температурах 660 і 770°C в шарах оксидів добре видно тріщини, що поширюються в глибину, але що не доходять до металу, так як в тріщинах наростають захисні оксидні плівки.

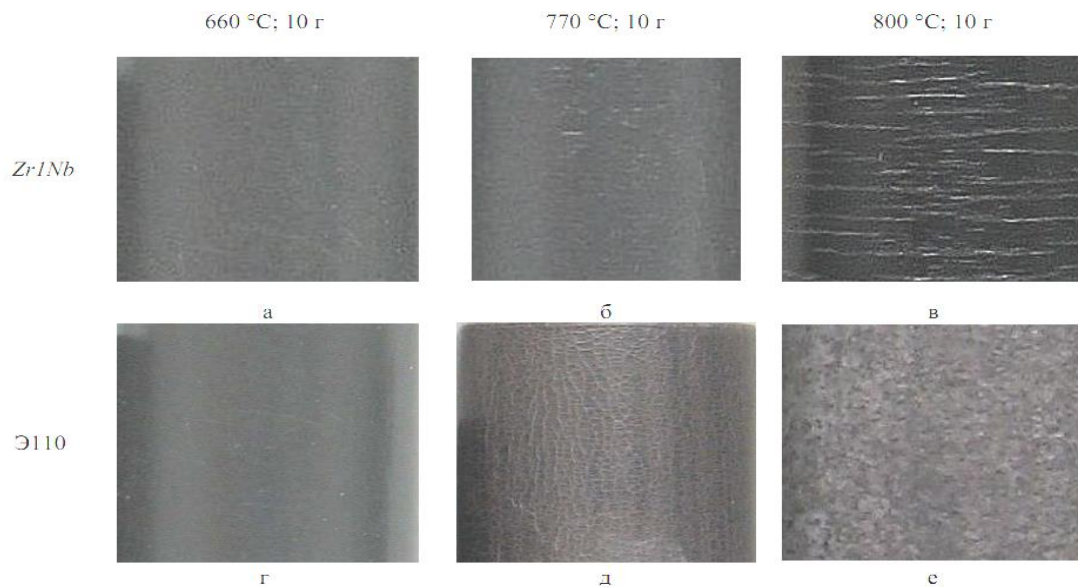


Рис. 1.13. Вид поверхні оболонок ТВЕЛів за перерізом труб після корозійних випробувань при 660, 770, 800°C.

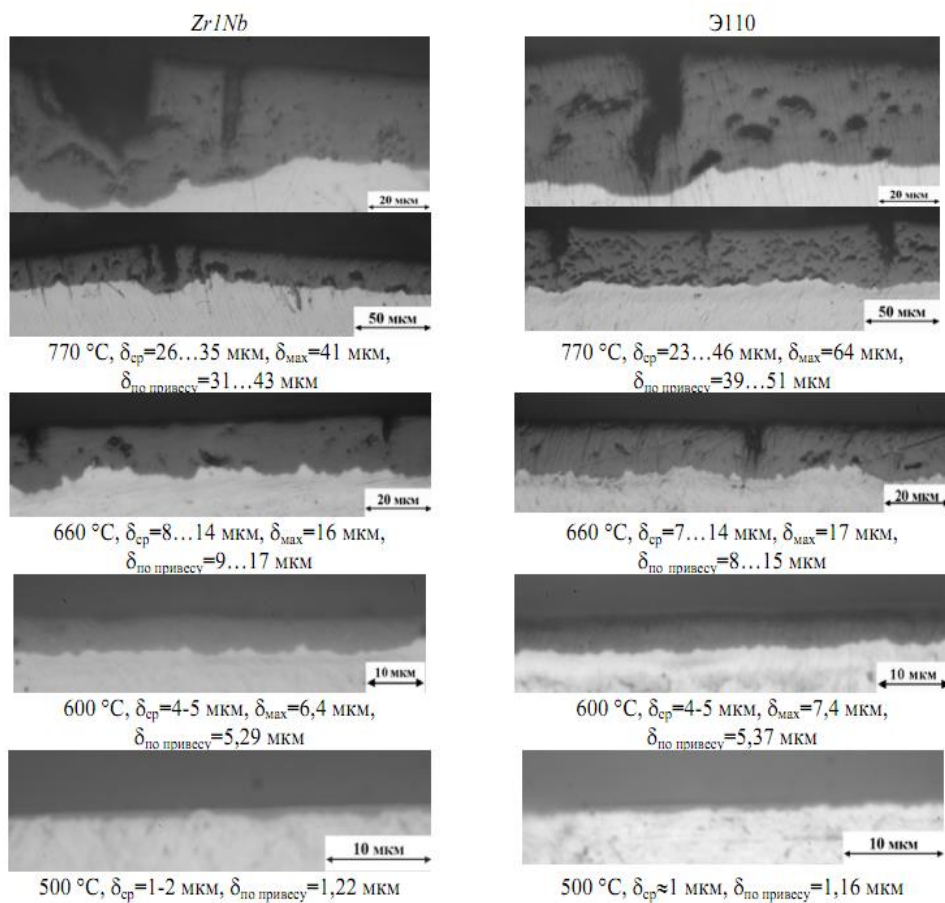


Рис. 1.14. Оксидні плівки і кордон «оксид – метал» на зразках сплавів Zr1Nb і Э100, окислених в водяному парі за температури 500 – 770°C і тиску 0,1 МПа протягом 10 годин.

Більш детальні дослідження структури плівок виявили значну нерівномірність товщини оксидних плівок після випробувань при всіх температурах дослідження (рис. 1.14) [16].

Виходячи з даних зважування зразків при температурі 800°C робимо висновок, що більш високий сумарний приріст спостерігались на сплавах E110, порівняно зі зразками Zr1Nb. Аналіз кривих в області температур показав, що кінетика окислення визначається закономірністю, близькою до параболічної, яку можна представити в вигляді формули:

$$(\Delta m/s)^n = Kt + A, \quad (1.4)$$

де $(\Delta m/s)^n$ – збільшення маси;

t – час окислення;

K – константа окислення;

A – константа, що збільшує відхилення від закономірності в початковий період процесу окислення;

n- показник ступеню рівняння, який дорівнює «2» у випадку параболічного окислення [17].

Також була визначена енергія активації процесу окислення зразків в парі при температурах 600, 660, 770, 800°C на протязі 10 год. Енергія активації була визначена із графіка залежності логарифму константи окислення від оберненої температури для обох досліджуваних матеріалів.

Логарифмічні графіки які описуються лінійною залежністю, а кути нахилу ліній для процесів окислення досліджуваних зразків майже співпадають. З графіків були отримані залежності, які описуються наступними рівняннями:

$$\begin{aligned} \ln K_{Zr1Nb} &= -161741x + 28,611 \text{ (для Zr1Nb)} \\ \ln K_{E110} &= -161406x + 28,51 \text{ (для E110)}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

де $x = 1/RT$.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 28 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Обчислені значення енергії активації для інтервалу температур 600-700°C ,які склали 38,6 ккал/моль для сплаву цирконію і 38,4 ккал/моль для E110. За даними в області більш високих температур (660 - 1200°C) значення енергії активації для сплавів Zr1Nb і E110 рівні відповідно 41,7 і 45,6 ккал / моль. Більш детальні дослідження структури плівок виявили значну нерівномірність товщини оксидних плівок після випробувань при інших температурах.

Уважно придивившись, можемо помітити місця з більш глибоким проникненням оксиду в глибину оболонки і місця з меншим шаром, які можуть знаходитись поруч.

З огляду на нерівномірність товщини оксидних плівок і утворення тріщини в оксидах, важко очікувати збігу розрахункових і фактичних значень оксидних плівок.

Цим ми пояснюємо деякі розбіжності в конкретних значеннях температур 660, 700 і 800°C. За більш низьких температур (500 і 600°C) розбіжність незначна.

Також досліджували механічні властивості на кільцевих зразках. Як видно на таблиці 1 даних, механічні властивості після корозійних випробувань за температур 400, 500 і 600°C практично не змінились. Після витримки при 660°C, а особливо при 770°C відносно подовження при розриві так і межа міцності почала зменшуватись. Після 10-ти годинної витримки при 770°C міцність і пластичність зразків значно зменшилась. Ці дані представлені на графіках рис. 1.15 [18].

Таблиця 1.2

Визначена мікротвердість сплавів після окислення в парах води

| Матеріал зразків | Мікротвердість | | | | | |
|------------------|---------------------------|--|---------|---------|---------|---------|
| | До корозійних випробувань | Після корозійних випробувань протягом 10 годин за температур | | | | |
| | | 400°C | 500°C | 600°C | 660°C | 770°C |
| Zr1Nb | 1850±50 | 1800±102 | 1890±91 | 2045±50 | 2080±50 | 2140±50 |
| E110 | 1330±50 | 1340±47 | 1306±69 | 1250±40 | 1240±47 | 1890±40 |

На графіках одразу помітно, що значення мікротвердості змінилось після випробувань на протязі 10 годин, а потім не значне підвищення з ростом температури до 770 С.

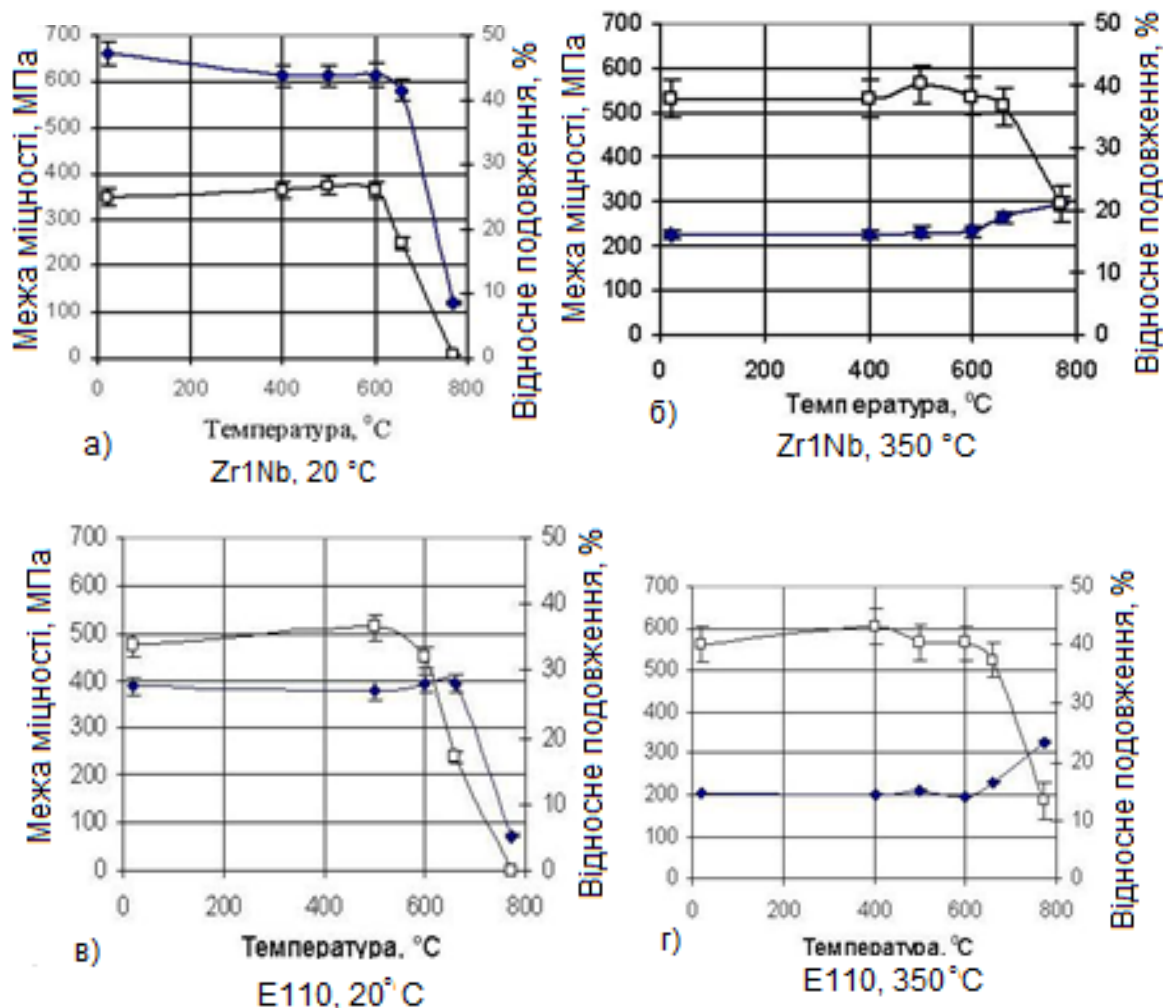


Рис.1.15. Залежність межі міцності σ_B (◆) і відносного подовження δ (□) зразків труб із Zr1Nb (а, б) і сплаву E110 (в, г) від температури окиснення в водяній парі (в інтервалі 400-700°C) протягом 10 годин. Механічні випробування проведені на повітрі при 20°C(а, в) і при 350°C(б, г).

Під час проведення дослідів корозії труб зі сплаву Zr1Nb і E110 в атмосфері водяного пару і в області температур 300 – 800°C було показано, що кінетика окислення визначається параболічним або кубічним законами окислення. Оксидні плівки при окислення протягом 10 год при температурах до 600°C зберігають гарні

захисні властивості в той час, як при збільшенні температури помічаємо їх зниження, відбувається потріскування плівок на поверхневих шарах. Механічні властивості труб після корозії в парі протягом 10 годин при температурі 400-600°C зберігаються на рівні, який приблизно дорівнює початковому, а після витримки на температурі 660°C міцність зберігається, а пластичність зменшується. При окисленні сплавів при температурі 770°C протягом 10 годин відносно подовження у обох зразків дорівнює «0». Після дослідження обох труб виготовлених з сплавів можна зробити висновок, що за корозійною стійкістю, механічними властивостями і структурним станом вони майже не відрізняються один від одного [19].

Інтервал температур 660 - 1200°C. В даний час в багатьох країнах, що використовують ядерну енергетику, широко досліджується поведінка матеріалів оболонок ТВЕЛів в області температур проектних аварій (від 500 - 600 до 1100 - 1200°C) (рис 1.16 і 1.17) і при більш високих температурах [20]. Мета таких робіт - отримати додаткові знання і підвищити безпеку атомних реакторів. В ННЦ ХФТІ також проводяться дослідження властивостей цирконієвих сплавів при корозійних випробуваннях в воді і парі в широкому діапазоні температур. У даній роботі додатково досліджуються характеристики труб з експериментального сплаву Zr1Nb при окисленні в діапазоні температур проектних аварій, які можуть виникати в зв'язку з розгерметизацією першого контуру реакторних установок типу ВВЕР [21].

Передбачається, що в цих випадках може відбуватися зневоднення корпусу реактора і заповнення його парами води. Температура ТВЕЛів до моменту аварійного затоплення корпусу водою може підвищитися до 1100 - 1200°C. Завдання наших досліджень - визначення перш за все корозійних характеристик матеріалу труб з розроблювального в Україні сплаву для оболонок ТВЕЛів при високих температурах. Описано особливості механізму корозії сплавів цирконію з ніобієм в досліджуваній області температур.

Роботи по вивченню кінетики корозії труб зі сплавів Zr1Nb і E110 були розділені на два етапи.

Перший етап - дослідження кінетики корозії труб із сплавів Zr1Nb і E100 протягом часу до 240 секунд нагріву (рис. 1.18) [22].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 31 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

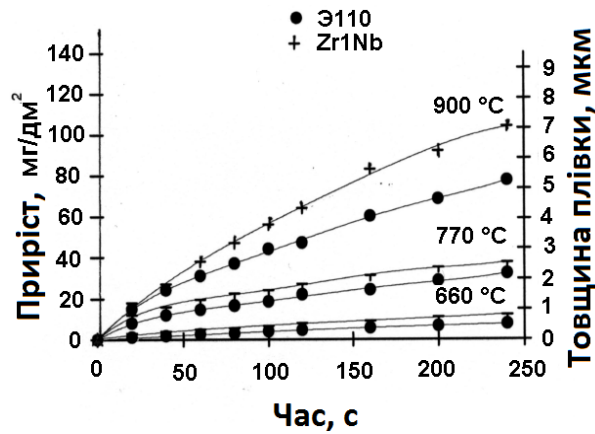


Рис. 1.16. Залежності приростів і товщини оксидних плівок від часу при корозії протягом 240 с зразків труб зі сплавів Zr1Nb і E110 при температурах 660, 770 і 900°C

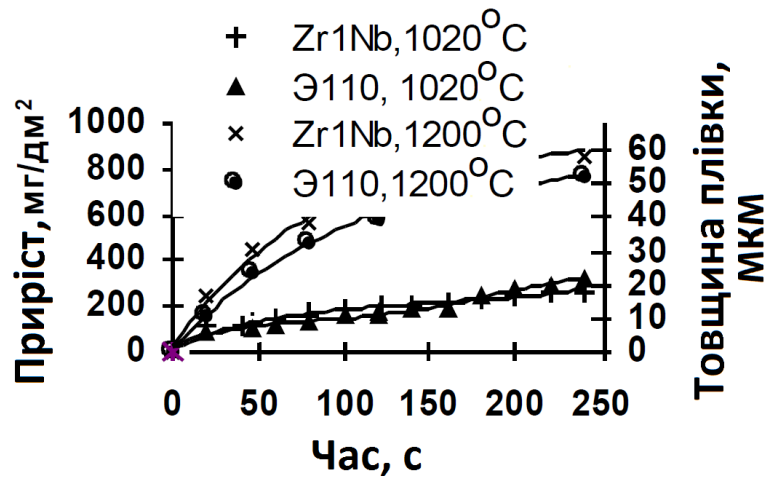


Рис. 1.17. Те ж, що і на рис. 2, але при температурах 1020 і 1200°C

Другий етап - випробування при більш тривалому часу витримки, які дозволяють більш повно оцінити корозійну стійкість оболонок ТВЕЛів і оцінити час до зниження захисних характеристик оболонок показані на рис. 1.19 [23].

Цей температурний діапазон практично повністю охоплює поле температур проектних аварій.

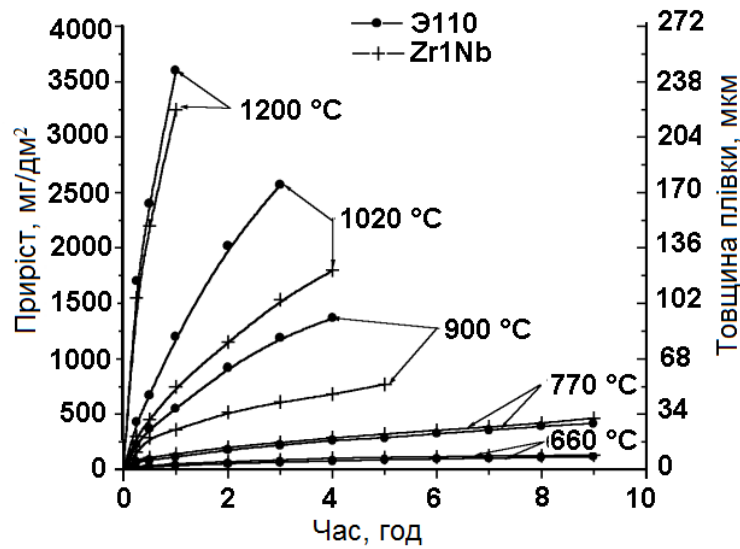


Рис. 1.18. Кінетика корозії матеріалу труб із сплавів Zr1Nb і E110 за витримки в інтервалі підвищених температур від 660 до 1200°C протягом 1 – 10 годин.

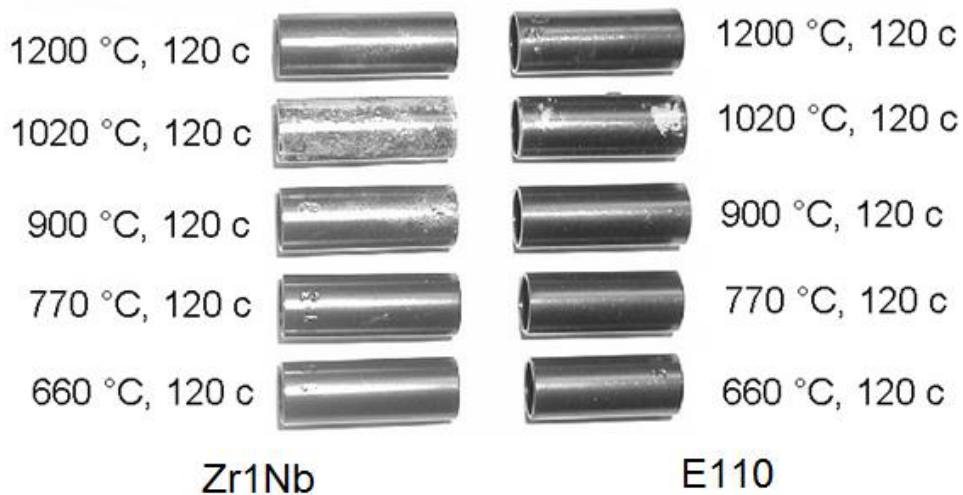


Рис. 1.19. Форма зразків труб їх сплавів Zr1Nb і E110 після витримки в середовищі водяної пари при зазначених температурах протягом 240 с.

З розгляду фотознімків зовнішнього вигляду зразків сплавів Zr1Nb і E110 випливає, що після зазначених періодів витримки при температурах 660 і 770°C на їх поверхні утворилися щільні суцільні оксидні плівки темно-сірого кольору з металевим відливом. При 900°C на поверхні труб зі сплаву E110 почали з'являтися ділянки побіління з локальним відслоюванням плівки. У той же час на зразках зі сплаву Zr1Nb плівки залишалися суцільними. Після випробувань при 1020°C зразки

труб з сплаву E110 були покриті плівками білого кольору з ділянками обсіпалася оксиду. А на зразках з сплаву Zr1Nb спостерігалось слабе побіління плівок, і воно відзначено лише в окремих місцях. При випробуваннях при 1200°C оксидні плівки знову ставали суцільними; вони стали подібними для обох типів сплавів як за зовнішнім виглядом, так і по корозійних приросту ваги.

Проведений графічний аналіз кривих (крім кривих при температурі 1020°C) показав, що в цей період процес корозії описується параболічною закономірністю:

$$(\Delta m / S)^n = A \cdot t + B, \quad (1.6)$$

де $n = 2$, а A і B - константи.

У чисельному вигляді для різних температур випробувань протягом 240 с для обох сплавів формули

Залежно квадрата приростів від часу представляються у вигляді співвідношень, показаних на рис. 1.20 [24].

| Сплав | Температура испытаний, °C | формула |
|-------|---------------------------|---|
| Zr1Nb | 660 | $(\Delta m/S)^2 = 0,73 \cdot t - 35$ |
| E110 | 660 | $(\Delta m/S)^2 = 0,30 \cdot t - 12$ |
| Zr1Nb | 770 | $(\Delta m/S)^2 = 5,8 \cdot t + 20$ |
| E110 | 770 | $(\Delta m/S)^2 = 3,94 \cdot t - 10$ |
| Zr1Nb | 900 | $(\Delta m/S)^2 = 54,8 \cdot t - 2350$ |
| E110 | 900 | $(\Delta m/S)^2 = 29,42 \cdot t - 1100$ |
| Zr1Nb | 1200 | $(\Delta m/S)^2 = 2,91 \cdot 10^3 \cdot t + 1,0 \cdot 10^5$ |
| E110 | 1200 | $(\Delta m/S)^2 = 2,58 \cdot 10^3 \cdot t + 3,0 \cdot 10^4$ |

Рис. 1.20. Вид кінетичних рівнянь процесу корозії труб зі сплавів Zr1Nb і E110

Корозійні прирости на початку випробувань (при 900 та 1020°C) зразків сплаву Zr1Nb були трохи вище, ніж у сплаву E110 або близькими за значенням. Але

при більш тривалому окисленні в інтервалі температур 900 - 1020°C прирости у сплаву E110 починають збільшуватися і перевершувати прирости у сплаву Zr1Nb.

На графіках також наведені розрахункові значення товщини плівок, що утворилися на зразках сплавів. З визначення кута нахилу залежності логарифма константи корозії (LnK) від зворотного абсолютної температури випробувань (T) обчислена енергія активації процесу окислення, яка для зазначених діапазонів температур і інтервалу часу випробувань (понад 20 з від початку випробувань) склала величини 41,7 ккал / моль (для сплаву Zr1Nb) і 45,6 ккал / моль (для сплаву E110). Залежність величин приростів в процесі корозії від часу при різних температурах в діапазоні 660 - 1200°C при тривалості випробувань від 1 до 10 год показана на рисунку. Аналіз кривих показав, що за вказаний час процес окислення описується законом, близьким до параболічного, як і при випробуваннях протягом 240 с. Знайдено константи в кінетичних рівняннях залежності приросту від часу і температури. Вони дещо відрізняються від констант корозійного процесу для діапазону часу 0 - 240 с. Рівняння, записані в формі за аналогією з наведеними виразом для швидкості корозії в мають вигляд:

$$(\Delta m / S) = 4,6 \cdot 10^{-6} e^{-21500 / RT} t^{0,52} \text{ для сплаву Zr1Nb і}$$

$$(\Delta m / S) = 12,1 \cdot 10^{-6} e^{-23800 / RT} t^{0,56} \text{ для сплаву E110}$$

Як особливості спостережуваного процесу корозії слід ще раз відзначити деяку «аномалію» - менші прирости зразків труб зі сплаву Zr1Nb в порівнянні із зразками зі сплаву E110 при температурах 900 та 1020°C. Про це вже говорилося при описі коротких експериментів (до 240 с). Випробування при 1200°C проводилися тільки протягом 50 хв через початок руйнування зразків сплаву E110, при 1020°C - протягом 3 - 4 год, а при 900°C - 5 ч. [25].

На рис. 1.21. показані результати вимірювань розмірів зразків після корозійних випробувань в порівнянні з вихідними значеннями.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 35 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

| Сплавы | 770 °С | | | 900 °С | | | 1020 °С | | | 1200 °С | | |
|--------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|
| | 120 с | | | 120 с | | | 120 с | | | 120 с | | |
| | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % |
| Zr1Nb | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 1,07 | 0,8 | 0,6 | 2,54 | 0,8 | 0,6 | 8,6 | 1,24 | 0,6 |
| Э110 | 0,3 | 0,0 | 0,1 | 0,83 | 0,8 | 0,9 | 1,75 | 1,2 | 0,3 | 7,1 | 1,4 | 0,7 |

| Сплавы | 770 °С | | | 900 °С | | | 1020 °С | | | 1200 °С | | |
|--------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|
| | 10 ч | | | 5 ч | | | 3 ч | | | 35 мин | | |
| | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % | $\Delta m/S$, мг/дм ² | $\Delta L/L$, % | $\Delta D/D$, % |
| Zr1Nb | 5,7 | 3,1 | 10,8 | 5,08 | 0,8 | 1,1 | 12,5 | 2,5 | 3,3 | 25,4 | 1,3 | 1,9 |
| Э110 | 7,5 | 3,1 | 10,9 | 6,47 | 2,3 | 3,4 | 25,0 | 1,2 | 3,8 | 25,3 | 1,6 | 2,7 |

Рис. 1.21. Зміна приросту і розмірів зразків труб після витримки протягом часу від 35 хвилин до 10 годин в парах води при високих температурах

Дані таблиць свідчать про зміну розмірів зразків в процесі корозії. Цього слід було очікувати, оскільки об'ємне відношення «оксид-метал», тобто ставлення грам-молекулярного обсягу оксиду до атомного обсягу цирконію рівне 1,56. Таким чином, утворився оксид має більший обсяг в $\sim 1,5$ рази, ніж обсяг того металу, з якого він утворився. Наведені цифри показують найбільшу збільшення в діаметрі і довжині при 770°C, що досягає відповідно ~ 3 і 11%. При інших температурах випробувань ці величини мають менші значення. Зважаючи на малу статистику ми поки не можемо прокоментувати аналітичну залежність лінійних змін від часу і температури. Ясно, що ці зміни пов'язані з процесами окалиноутворення, які необхідно враховувати при аналізі кінетики та механізмів зростання плівок на цирконієвих сплавах [26].

Слід зазначити значну схожість в загальній картині змін лінійних розмірів зразків труб зі сплавів Zr1Nb і E110. Наявні незначні відмінності при 900 і 1200°C вписуються в тенденції зміни приростів і зростання товщини оксидних плівок на обох типах сплавів, які вже відзначалися вище. З огляду на суттєві зміни в розмірах (в довжині і діаметрі труб - саме в їх збільшенні), коли ці значення у сплаву E110 трохи вище, ніж у сплаву Zr1Nb, відмінність в властивості плівок можна пов'язати з підвищеним вмістом кисню в сплаві Zr1Nb і його більш високою міцністю.

Структура труб обох сплавів в поперечному перерізі після випробувань при 1200 і 1020°C, коли виходячи з даних по приросту ваги на зразках відбувається окислення шару сплавів, що наближається до максимально допустимої локальної глибини його окислення (ЛГО до 18%) [27].

Видно утворення стовбчатої структури оксидних плівок, грубозернисту будову залишилася непрореагованої частини оболонки.

Якщо при 1200°C шари оксидів і залишився металу труб у обох сплавів практично однакові, то після витримки при 1020°C товщина оксидного шару у сплаву Zr1Nb в ~ 2 рази менше, що знаходиться у відповідності з меншими приростами на кінетичних кривих при окисленні труб зі сплаву Zr1Nb. З наведених знімків ми бачимо стан оболонки і оксиду при двосторонньому окисленні на граничному рівні початку деградації. Спостерігається грубозернисту будову сплавів з вкрапленнями виділень з підвищеним вмістом ніобію, з радіально розташованими біля поверхні залишився сплаву межами зерен, що може призводити до зниження міцності і пластичних властивостей при такому ступені окислення.

Під час опрацювання експериментальних даних досліджено кінетику окислення оболонки для ТВЕЛів зі сплаву Zr1Nb при нагріванні до температур 660, 770, 900, 1020, 1200°C при витримці протягом тривалого часу - від кількох хвилин до кількох годин з метою вивчення стану матеріалу твельних труб зі сплаву Zr1Nb після тривалого окислення і досягнення умов деградації. Одночасно досліджували і матеріал труб з штатного сплаву E110 як еталону для порівняння. Такі одночасні випробування дозволяють підтверджувати наші дані по вивченню характеристик сплаву Zr1Nb. Визначено хід кінетичних кривих корозії і величини енергії активації в інтервалі часу 0 - 240 с і від 0 до 1 - 9 год, і показано, що процес корозії підпорядковується в цих умовах параболічного закону окислення. Значення енергії активації складають для першого інтервалу часу величини 41,7 ккал / моль (для сплаву Zr1Nb) і 45,6 ккал / моль (для сплаву E110), для другого інтервалу (Понад 240 с) - (43,0 ± 2,5) ккал / моль для сплаву Zr1Nb і (47,6 ± 2,5) ккал / моль для сплаву E110, тобто виходять близькі значення величин енергії активації. Знайдені

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 37 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

закономірності корозії і величини енергії активації для обох сплавів подібні між собою і з даними по кінетиці і величинам енергії активації для сплаву E110 [28].

Відмінність все ж є, і воно полягає в більшій швидкості корозії в ослабленні адгезійних властивостей оксидних плівок на E110, в порівнянні з плівками на сплаві Zr1Nb при корозії в парі в інтервалі температур фазового перестроювання сплаву 900 - 1020°C. Щоб зрозуміти причину такого розходження, необхідно розглянути докладніше механізм корозії сплавів. З цією метою необхідно виділити головні фактори, що визначають кінцеві характеристики процесу корозії цирконієвих сплавів:

- закономірність кінетики корозії;
- спосіб масопереносу;
- характер утворюються оксидних плівок;
- зчеплення плівок з поверхнею сплаву;
- структура досліджуваного сплаву.

У даній роботі показано, що в перші моменти витягів при всіх температурах на поверхні зразків нарастають суцільні оксидні плівки. Кінетика їх наростання починаючи від 20 - 30 з описується параболічним законом, що характеризує дифузний характер їх росту. механізм зростання згідно з більшістю літературних даних в області температур 660 - 1200°C обумовлений дифузією іонів кисню, хоча є інше твердження [29]. Металографічні дослідження, що структура зерен сплавів при нагріванні зразків зазнає змін - від дрібнодисперсного стану (у вихідному стані і при 660 - 770°C), до поступового переходу в стан з великим зерном після ($\alpha + \beta$) \rightarrow β -перетворення (860 - 900°C). Після нагрівання при температурах 1020 - 1200°C і охолодження сплав вже має грубозернисту структуру, що властиво саме структурі сплавів, які перебували в β -фазі і потім охолоджених до кімнатної температури з переходом в α' - фазу. Причиною утворення такої структури є швидке охолодження зразків (10 - 20°C / с і більше), що призводить саме до такого виду структури. Зміна механічних, зокрема зниження пластичних властивостей, пов'язано з утворенням малопластичних α' -цирконієвої фази.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 38 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

В результаті окислення і дифузії іонів кисню через оксидну плівку відбувається утворення в сплаві під плівками шарів, збагачених киснем, що зафіксовано за допомогою методів вимірювання мікротвердості. З урахуванням сказаного необхідно розглянути зв'язок процесу корозії, характеру адгезії оксидних плівок зі структурними перетвореннями в сплавах. Відомо, що при температурі 862°C в чистому цирконії відбувається фазове перетворення з α -фази з гексагональної ґратами (щільність 6,45 г / см³) в β -фазу з кубічними ґратами, з щільністю 6,36 г / см³, тобто в процесі перегріву і підйому температури сплав змінює структуру і щільність, і це може призводити до порушення умов узгодження ґрат підкладки та решіток вже утворилися при більш низьких температурах оксидних плівок, погіршення зчеплення плівки з металом. При підвищенні температури нагріву до 1000°C і вище в наростаючих оксидних плівках також відбувається фазове перетворення: моноклінна двоокис цирконію (щільність 5,68 г / см³) з якоїсь часткою тетрагональної фази [30], згідно діаграми стану, переходить повністю в тетрагональну фазу (щільність 6,10 г / см³). Таким чином, в системі «сплав-оксид» відбуваються при підвищенні температури об'ємні зміни контактують матеріалів. Легування сплаву ніобієм (β -фазний стабілізатор) дещо знижує температуру фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворення, а додавання кисню (А-стабілізатор), навпаки, істотно підвищує цю температуру. Точних даних про температурах фазових зсувів під впливом добавки Nb і домішки O₂ поки не відомо. У роботах вказується, що легування сплаву Zr + 1% Nb киснем до 0,14% - 0,15% може підвищити температуру фазового переходу до 950 - 1000°C і вище. Виходячи зі сказаного можна припустити, що погіршення захисного характеру оксидних плівок на зразках сплаву E110, у якого вміст домішки кисню невисока (~0,08%), пов'язане з тим, що фазовий перестроювання структури підкладки відбувається в інтервалі температур 860 - 950°C, а в сплаві Zr1Nb початок структурно-фазового перестроювання зміщене в область більш високих температур (до 1020 - 1050°C), де фазовий перехід протікає більш швидко (високі температури!) і через короткого часу протікання процесу не робить настільки руйнівного впливу на оксидну плівку. Крім того, зміцнення домішкою кисню сплаву Zr1Nb, можливо, призводить до позитивного ефекту в

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 39 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

зчепленні плівки з підкладкою в випадку розмірних змін зразків і фаз при окисленні. Таким чином, механізм корозійного процесу сплавів цирконію з ніобієм визначається параболічним законом окислення, дифузії іонів кисню через оксидну плівку, освітою і зростанням оксиду на кордоні «оксид-метал», розчиненням кисню в сплаві під плівкою і явищами фазових переходів в сплавах $((\alpha + \beta) \rightarrow \beta)$ і в оксидних плівках (моноклінна + тетрагональна фази \rightarrow тетрагональна).

Детальне вивчення зазначених явищ заслуговує на продовження. В цілому корозійні характеристики, закономірності окислення і змін механічних властивостей зразків труб зі сплаву Zr1Nb близькі до властивостями труб зі сплаву E110 в усьому дослідженому діапазоні температур, крім інтервалу 900 -1020°C, де оксидні плівки у сплаву Zr1Nb мають підвищену стійкість.

З розгляду фотознімків зовнішнього вигляду зразків сплавів Zr1Nb і впливає, що після зазначених періодів витримки при температурах 660 і 770°C на їх поверхні утворилися щільні суцільні оксидні плівки темно-сірого кольору з металевим відливом. При 900°C на поверхні труб зі сплаву E110 почали з'являтися ділянки побіління з локальним відслоюванням плівок.

У той же час на зразках зі сплаву Zr1Nb плівки залишалися суцільними. Після випробувань при 1020°C зразки труб з сплаву E110 були покриті плівками білого кольору з ділянками обсіпалася оксиду. А на зразках з сплаву Zr1Nb спостерігалось слабе побіління плівок, і воно відзначено лише в окремих місцях. При випробуваннях при 1200°C оксидні плівки знову ставали суцільними; вони стали подібними для обох типів сплавів як за зовнішнім виглядом, так і по корозійних приросту ваги.

Опрацювавши експериментальні дані можна зробити висновок, що кінетика корозії труб зі сплаву Zr1Nb в діапазоні температур 660 - 1200°C протягом часу від кількох секунд до 9 - 10 год описується параболічною залежністю [32].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 40 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

1.5. Вплив радіації на компоненти теплоносія

Явище радіолізу води, тобто її розкладання під впливом іонізуючого випромінювання з утворенням в кінцевому рахунку водню, кисню і водню, було встановлено ще в 1900- 1904 П. Кюри і А. Дебьєрн помітили, що з солей радію, що містять кристалізаційну воду, постійно виділяється газ . У 1902 році Ф. Гізель спостерігав виділення газу з водного розчину броду радію. В 1903 році У. Рамзай і Ф. Содді показали, що газ, який виділяється є суміш кисню і водню. Значимість цього процесу для роботи ядерного реактора усвідомлював і Е. Фермі, який в 1944 році спеціально проводив експерименти по опроміненню нейтронами водного розчину уранілітрату для визначення кількості гримучої суміші, що утворюється.

Незважаючи на те, що процес опромінення води вивчають десятиліттями, сьогодні на диво мало можна сказати про закономірності її розкладання в умовах роботи ядерних реакторів.

В чому ж полягає специфічність радіолізу води в ядерних реакторах? По-перше, величезні об'єми води, що досягають багатьох десятків кубометрів.

Відношення об'єму рідкої фази до поверхні випаровування перевищує 10^2 см замість показника 1 см, характерного для лабораторних умов. В такій ситуації умови евакуації газоподібних продуктів радіолізу із рідкої фази не завжди сприятливі; в значній мірі вони визначаються інтенсивністю конвективного масообміну на межі розподілу фаз рідина – газ. Інколи встановлення стаціонарного стану може тривати протягом багатьох годин і навіть діб.

По-друге, великий діапазон температури, починаючи з «кімнатної», коли вода виконує функції сповільнювача в реакторі, і закінчуючи приблизно 300°C , коли вода є теплоносієм. В енергетичному реакторі радіоліз часто протікає при різко зростаючій температурі (від входу в канал і на виході з нього) і перемінних потужності дози і ЛПЕ (максимально в центрі каналу). Потужність дози варіюється від 1 до 10^4 Гр / с.

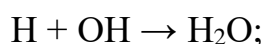
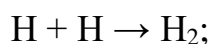
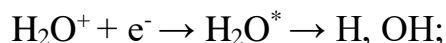
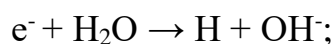
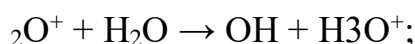
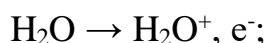
| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 41 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

По-третє, близькість ефективної ЛПЕ реакторного випромінювання до критичного значення, при якому перестає існувати стаціонарний стан радіолізу. Звідси впливають помітні коливання концентрацій продуктів радіолізу.

По-четверте, наявність в воді спеціальних добавок інгібритів корозії і радіолізу (водень, аміак, гідразин), поглиначів нейтронів (борна кислота, нітрат гадолінію), а також продуктів корозії конструкційних матеріалів. Тому водний теплоносій (сповільнювач) часто являє собою розбавлений, а іноді і концентрований водний розчин одного або декількох речовин [33].

1.5.1. Продукти радіолізу води

Що стосується утворення в теплоносії радикалів водню та кисню, то ще на початку 20 століття розглядалось декілька хімічних ефектів:



Вивчення процесів в розбавлених водних розчинах під впливом рентгенівського і γ випромінення показало, що утворення H_2 і H_2O – кількість виникаючих молекул в розрахунку на 100 еВ поглиненої енергії – в розчинах самих різних речовин, за винятком органічних в широкому діапазоні їх концентрації майже незмінні і рівні 0,4 і 0,7 молекул/100 еВ відповідно. Для з'ясування цих фактів Аллен

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 42 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

припустив, що H_2 і H_2O_2 утворюються в результаті рекомбінації атомів H і радикалів OH .

Запропоновано ряд механізмів утворення цих продуктів радіолізу води. Так, наприклад, взаємодія збуджених молекул води призводить до утворення водню і перекису водню: $(H_2O)^* + (H_2O)^* = H_2 + H_2O_2$.

Велику роль відіграють радикали, що утворюються при опроміненні: $H_2O = H + OH$. Взаємодія кожного з цих радикалів один з одним дає основні продукти радіолізу: $2H = H_2$, $2OH = H_2O_2$. Без сумніву, важливу роль в радіолізі води грає утворений при опроміненні вільний електрон: $H_2O_2 = H_2O + e$. Цей процес дає початок ряду іон-молекулярних реакцій або реакцій за участю електрона, наприклад: $H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH$, $H_3O^+ + e = H + H_2O$, $H_2O + e = H + OH^-$. Утворення кисню є наслідком різних процесів: $OH + HO_2 = H_2O + O_2$, $H_2O_2 + HO_2 = H_2O + OH + O_2$, $2H_2O = H_2O_2 + O_2$

Велику допомогу в дослідженні продуктів радіолізу води надають рівняння матеріального балансу цього процесу, що зв'язує радіаційно-хімічні виходи різних продуктів радіолізу: $G_H + G_{H_2} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2}^*$

або більш докладне рівняння, що враховує утворення радикала H_2O : $G_H + 2G_{H_2} - G_{HO_2} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2} + 2G_{HO_2}$

Рівняння дозволяють визначаючи кількість одних продуктів радіолізу, розраховувати кількість (вихід) інших продуктів цього процесу.

Експериментальне визначення природи і кількості продуктів радіолізу проводиться за допомогою різних фізико-хімічних методів, серед яких найважливішими являються метод імпульсного радіолізу і метод електронного парамагнітного резонансу, що дозволяє досліджувати вільні радикали; широко застосовуються також різні хімічні методи, наприклад метод, заснований на визначенні співвідношення компонентів в окисно-відновних системах.

Радіоліз водних розчинів. Хімічні перетворення речовин, розчинених у воді, яка піддається дії опромінення, обумовлені, в першу чергу, взаємодією цих речовин з продуктами радіолізу води. Оскільки при радіолізі води одночасно утворюються і сильні відновники, і сильні окислювачі, розчинення речовини в залежності від їх

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 43 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

ступеню окислення можуть зазнати як відновлення, так і окиснення. Іони, що легко відновлюються (наприклад, Co^{3+} , Ce^{4+} , Hg^{2+} , Sn^{4+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^-) відновлюються до нижчих ступенів окислення або радикалом Н, або перекисом водню. У ряді випадків H_2O_2 може проявляти свою окисню дію. Так, беручи до уваги значення рН водних розчинів, можна провести важко здійснювані хімічними методами реакції окислення $\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+}$ або $\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+}$

Природно, що легко окислюються речовини при радіолізі їх водних розчинів переходять в окислені форму. Так, галогени окислюються до молекулярних галогенів: $2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

У таблиці 1.3. наведені найважливіші характеристики процесу радіолізу водних розчинів деяких неорганічних речовин.

Таблиця 1.3.

Радіаційно-хімічні виходи процесу радіолізу водних розчинів деяких неорганічних речовин

| Об'єкт випромінювання | Концентрація моль/літр | Вид випромінювання | Вихід продуктів |
|---|------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Ti^{3+} (0,4 М H_2SO_4) | 10^{-3} | X^* (50 кеВ) | $G(\text{Ti}^+) = 1.34$ |
| Ce^{4+} (0,4 М H_2SO_4) | 10^{-4} | L Co^{60} | $G(\text{Cl}^{3+}) = 2.39$ |
| Sn^{2+} (0,4 М H_2SO_4) | 10^{-3} | L Co^{60} | $G(\text{Sn}^{4+}) = 0.49$ |
| NH_4 (рН = 13) | 0,1 | L Co^{60} | $G(\text{No}_2^-) = 1.5$ |
| NO_3^- (0,4 М H_2SO_4) | 10^{-3} | L Co^{60} | $G(\text{No}_2^-) = 2.0$ |
| H_3PO_4 (0,4 М) | 10^{-3} | L Co^{60} | $G(\text{PO}_3^{3-}) = 3.15$ |

| | | | |
|---|------------------|--------------------|--|
| H ₂ SO ₄) | | | |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ (0,4 M H ₂ SO ₄) | 10 ⁻⁴ | L Co ⁶⁰ | G (Cr ³⁺) = 0.78 |
| U ⁴⁺ (0,4 M H ₂ SO ₄) | 10 ⁻³ | L Co ⁶⁰ | G (UO ₂ ²⁺) = 1.3 |
| ClO ₂ ⁻ | 10 ⁻³ | X (50 кеВ) | G (ClO ⁻) = 1.34 G (Cl ⁻) = 0.6 G (ClO ₂ ⁻) = 1.1 G (ClO ₃ ⁻) = 0.2 |
| Fe ²⁺ (0,4 M H ₂ SO ₄) | 10 ⁻² | L Co ⁶⁰ | G (Fe ³⁺) = 8.1 |

При опроміненні концентрованих водних розчинів хімічні перетворення розчинених речовин являються наслідком не тільки взаємодії цих речовин з продуктами радіолізу води, але і безпосередньо впливу випромінювання [34].

1.5.2. Вимоги за хімічним складом до теплоносія

Температура, яка виділяється в ядерному реакторі відводиться теплоносієм, що циркулює через активну зону реактору. До речовин, що використовуються в енергетичних реакторах як теплоносій, пред'являється ряд специфічних вимог, які обумовлені наявністю великих питомих теплових потоків в активній зоні (щільність теплового потоку від ТВЕЛУ до теплоносія досягає $(1 - 2) * 10^6$ Вт/м² і вище, що істотно більше, ніж в екранних трубах сучасних парових котлів, де аналогічна величина не перевищує $0,5 * 10^6$ Вт/м²), необхідністю підвищеної надійності роботи обладнання реактора, сталості фізико-хімічних властивостей теплоносія під дією іонізуючого опромінення, радіаційної безпеки для персоналу і т.д.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 45 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

До цих вимог в першу чергу відносять:

- 1) високі значення теплоємності і теплопровідності, мала в'язкість;
- 2) висока термічна і радіаційна стійкість;
- 3) мала корозійна агресивність і малий ерозійний вплив на реакторні матеріали, які омиваються теплоносієм;
- 4) невелика площа поглинання нейтронів;
- 5) слабка наведена радіоактивність (слабка активація);
- 6) вибухонебезпечність, негорючість і нетоксичність;
- 7) дешевизна і доступність.

Теплоносії можуть бути рідкими і газоподібними. Рідкі теплоносії повинні мати також мати високу температуру кипіння і низьку температуру плавлення. Відзначимо, що всі речовини, використовувані в якості теплоносіїв, тільки в тій чи іншій мірі задовольняють перераховані вище вимоги.

В якості рідкого теплоносія використовують: звичайну і важку воду з кипінням і без кипіння в реакторі, рідкі метали і органічні рідини.

Найбільш розповсюдженим теплоносієм, а також уповільнювачем в ядерних енергетичних реакторах на теплових нейтронах є звичайна вода. Вона володіє гарними теплопередаючими і прийнятними уповільнюючими властивостями, дешева, добре вивчена як теплоносій в теплоенергетиці. Основна вимога до звичайної води в ядерній енергетиці - її чистота, бо знесолоної вода, очищена від домішок, слабо активується і володіє невисокою корозійною агресивністю. Недоліком води як теплоносія є відносно низька температура кипіння при малих тисках. У зв'язку з цим, щоб отримати високі температури (250 - 350 °С) а отже і підвищений ККД термодінамичного циклу, доводиться підтримувати дуже високий тиск води всередині реактора (близько 10 - 16 МПа). Все це вимагає виготовлення міцного важкого корпусу реактора, резервуарів і трубопроводів, що значно здорожує вартість реактора.

Звичайна вода має значний переріз поглинання теплових нейтронів (табл. 1.4.), тому в реакторах при використанні її в якості теплоносія і сповільнювача не вдається

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 46 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

застосовувати природний уран, доводиться використовувати збагачене ядерне паливо з вмістом U^{235} не менше 1%.

Таблиця 1.4.

Дані нейтронного перерізу теплових нейтронів для води

| Елемент, нуклід, сполука | Відносна атомна маса (для сполук — відносна молекулярн а маса) | Нейтронний переріз | | |
|--------------------------------|---|--------------------|-------|-------------|
| | | поглинання | Поділ | Розсіювання |
| ^1_1H | 1,008 | 0,330 | - | 38,000 |
| H_2O | 18,016 | 0,664 | - | 103,000 |
| D_2O | 20,03 | 0,001 | - | 13,600 |
| ^4_2He | 4,003 | 0,007 | - | 0,800 |
| B | 10,82 | 755,000 | - | 4,000 |
| $^{10}_5\text{B}$ | 10 | 3837,000 | - | 4,000 |
| C | 12,010 | 0,003 | - | 4,750 |
| Na | 22,99 | 0,515 | - | 4,000 |
| Fe | 55,85 | 2,550 | - | 10,900 |
| Zr | 91,22 | 0,185 | - | 6,400 |
| Cd | 112,40 | 2450,000 | - | 6,000 |
| $^{135}_{54}\text{Xe}$ | 135 | $2,65 \cdot 10^6$ | - | - |

| | | | | |
|------------------------|--------|-------------------|---------------------|--------|
| $^{149}_{62}\text{Sm}$ | 149 | $8,25 \cdot 10^3$ | - | 5,000 |
| $^{149}_{90}\text{Th}$ | 232 | 7,560 | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | 12,500 |
| U (природний) | 238,03 | 7,590 | 4,190 | 8,900 |
| $^{238}_{92}\text{U}$ | 238,05 | 2,700 | - | 8,900 |
| $^{235}_{92}\text{U}$ | 235 | 683,000 | 582,000 | 10,000 |
| $^{239}_{94}\text{Pu}$ | 235 | 1028,000 | 742,000 | 9,600 |

Найкращим теплоносієм і сповільнювачем є важка вода, яка володіє такими ж високими тепловіддаючими властивостями, що і звичайна вода, але має надзвичайно малий переріз поглинання теплових нейтронів (див табл 1.4.) Тому реактори з важководним сповільнювачем і теплоносієм можуть працювати на природному урані. Корозійна агресивність важкої води менше, ніж звичайної, але при використанні її в якості теплоносія підвищується радіаційний вплив тритію на навколишнє середовище. Зважаючи на високу вартість (60-66 доларів за 1 кг Д2О) важка вода не отримала достатньо широкого розповсюдження. Під дією осколків розподілу, нейтронів, γ і β випромінювання вода розкладається на кисень і водень. Крім того, утворюється ще і перекис водню:



Суміш цих речовин вибухонебезпечна, тому розкладання води дуже небажано. При підвищенні температури і тиску розкладання води сповільнюється, наявність домішок у воді посилює її розкладання. Видалення вибухонебезпечних газів з води проводиться продувкою через масу води гелію або інших інертних газів. Іноді для

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 48 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

запобігання накопичення вибухонебезпечної суміші в реакторах встановлюють спеціальний пристрій для спалювання водню.

Основні недоліки натрію і калію: висока активація нейтронами і властивість вступати в бурхливу хімічну реакцію з водою, що змушує ускладнювати теплову схему ЯЕУ для забезпечення безпеки її роботи. Цим металам притаманні також відносно висока температура плавлення (у натрію 98°C, у калію 64°C), підвищена здатність до окислення, в результаті чого утворюються оксиди на поверхні нагрівання і в інших частинах циркуляційного контуру [35].

1.6. Обґрунтування використання сплавів Zr1Nb в якості конструкційного матеріалу ТВЕЛів

Одним із перших питань, яке розглядаються конструкторами чи технологами при розробці ТВЕЛів, це питання, що стосується корозійної стійкості матеріалів і тепловиділяючих збірок в робочому середовищі [36].

Цирконій завдяки своєму низькому перерізу захоплення теплових нейтронів і іншим властивостям є чудовим конструкційним матеріалом для атомної техніки. Однак він має і недоліки. Один із них – його висока хімічна активність при взаємодії з іншими елементами. Він легко вступає в реакцію з киснем, азотом, воднем, водою з галогенами – фтором, хлором, йодом, а також цезієм, телуrom і іншими елементами, які можуть накопичуватися всередині ТВЕЛів [37].

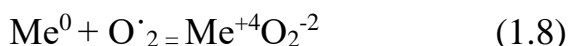
По корозійній стійкості і механічним властивостям в чистому вигляді він не задовольняє вимоги як конструкційний матеріал ТВЕЛів. Тому стало питання про створення сплаву, який би не мав цього недоліку. Одним із таких сплавів і став сплав Zr1Nb – циркалой.

Процес зовнішньої корозії (зі сторони потоку теплоносія) корозії може супроводжуватися не тільки рівномірним ростом оксидної плівки, а й утворенням локальних джерел прискореної корозії (нодулярної).

Внутрішня корозія

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 49 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Активний кисень, який утворюється після радіолізу дифундує на внутрішню стінку ТВЕЛУ через стінку і в умовах високих температур кисень окислює метал (цирконій).



Внаслідок цього утворюється ZrO_2 - оксидна плівка, товщина якої приблизно 6 – 10 мкм. Цей примітивний механізм має право на розгляд, оскільки кисень після радіолізу води володіє великою активністю. Він має малий період життя, але активність його настільки велика, що цього часу буде досить, щоб проникнути через кристалографічну структуру цирконію.

1.7. Висновки до розділу

Отже, із внутрішньої сторони, там де контактує таблетка ядерного палива, в місцях, де проник кисень, відбулось окислення. Потенціал всієї внутрішньої поверхні став відрізнятись, оскільки цілком реально, що в деяких місцях могло не вистачити кисню для окиснення цирконію. В цих умовах виникає ЕРС внутрішнього термоелементу, який викликає подальший корозійний процес. Все це відбувається в твердофазовому вигляді.

Плівки ZrO_2 на внутрішній оболонці твелу не погіршують його працездатність, і навіть можуть надати сприятливу захисну дію від продуктів розподілу палива. В умовах зміни потужності, зміни температурного режиму, зменшення пластичності поверхневі шарів, насичення киснем може мати негативні наслідки для стійкості оболонок ТВЕЛів. Однак це питання потребує подальшого дослідження.

З урахуванням вищесказаного, конструкційні матеріали ядерних реакторів повинні мати: високу механічну міцність, фізико-хімічний захист від корозії, яка забезпечує мінімальну дифузію $\text{O} \cdot_2$ основного обладнання реактора, а також АЕС в цілому [38].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 50 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Розділ 2. МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЗОВНІШНІХ ТА ВНУТРІШНІХ СТІНКАХ ТВЕЛІВ

2.1. Механізми зовнішньої корозії ТВЕЛів. Рівняння корозії на зовнішній стінці ТВЕЛу

Зовнішня рівномірна або фронтальна корозія. Одним із перших питань, яке розглядаються конструкторами чи технологами при розробці ТВЕЛів, це питання, що стосується корозійної стійкості матеріалів і тепловиділяючих збірок в робочому середовищі.

Цирконій завдяки своєму низькому перерізу захоплення теплових нейтронів і іншим властивостям є чудовим конструкційним матеріалом для атомної техніки. Однак він має і недоліки. Один із них – його висока хімічна активність при взаємодії з іншими елементами. Він легко вступає в реакцію з киснем, азотом, воднем, водою з галогенами – фтором, хлором, йодом, а також цезієм, телуrom і іншими елементами, які можуть накопичуватися всередині ТВЕЛів.

Рівномірна корозія оболонок ТВЕЛу із сплавів циркалой не приводить до порушення робочих властивостей ТВЕЛів.

Процес зовнішньої корозії (зі сторони потоку теплоносія) корозії може супроводжуватися не тільки рівномірним ростом оксидної плівки, а й утворенням локальних джерел прискореної корозії (нодулярної).

Внутрішня корозія

Активний кисень, який утворюється після радіолізу дифундує на внутрішню стінку ТВЕЛу через стінку і в умовах високих температур кисень окислює метал (цирконій).



Внаслідок цього утворюється ZrO_2 - оксидна плівка, товщина якої приблизно 6 – 10 мкм. Цей примітивний механізм має право на розгляд, оскільки кисень після

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 51 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

радіолізу води володіє великою активністю. Він має малий період життя, але активність його настільки велика, що цього часу буде досить, щоб проникнути через кристалографічну структуру цирконію [39].

2.2. Механізм внутрішньої корозії за рахунок дифузії O_2 скрізь стінку та міжкристалічну корозію

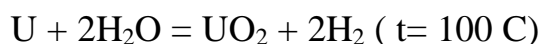
Як відомо, процес корозії цирконієвих сплавів в воді відбувається на кордоні «оксид-сплав» за рахунок дифузії іонів кисню через оксидну плівку. Внаслідок об'ємних змін при утворенні оксиду (збільшення обсягу на 40 - 45%) в оксиді розвиваються потужні напруги стиснення, а в сплаві - напруги розтягнення. Процес релаксації цих напруг протікає як в структурі оксиду, так і в самому металі. Таким чином, в процесі росту оксидного шару в оксидній плівці виникають і накопичуються стискають напруги, а в металі (сплаві), відповідно, - напруження розтягу. Оскільки сплав Zr1Nb зміцнений киснем, то в ньому релаксація напружень відбувається повільніше, ніж в сплаві, що не легованому киснем, а накопичення напруг до деякого критичного рівня в оксиді буде проходити швидше. Коли в шарі оксиду буде досягнутий певний критичний рівень напруги, можуть статися зсувні деформації, і це викличе утворення сітки мікротріщин в шарі оксиду і підвищення проникності шару оксиду киснем. такі мікротріщини поки, експериментально не виявлені мабуть через їх дуже малих розмірів, хоча більші тріщини спостерігалися. Надалі, внаслідок наростання нової хвилі напружень, в процесі корозії відбувається часткове заліковування мікротріщин шляхом їх «Схлопування» і спікання. Наростання «молодих», щодо бездефектних, шарів оксиду на кордоні «оксид-сплав», спільно з процесом заліковування мікротріщин, сповільнить процес дифузії реагентів через оксид, і ми будемо спостерігати зниження швидкості макропроцесу корозії у вигляді зменшення приростів на окремих ділянках кривих. Можна припустити, що такий процес буде тривати до того часу, поки в оксиді НЕ накопичаться напруги до деякого критичного рівня і не відбудеться черговий їх «скидання» в оксиді і не настане тимчасове прискорення процесу корозії сплаву.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 52 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

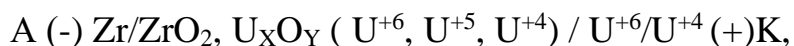
Така хвилеподібна картина збільшень приростів з плином часу корозійних випробувань спостерігалася на сплавах циркалой-2 і циркалой-4. У даній статті ми спостерігаємо подібну картину на сплаві Zr1Nb, завдяки наявності підвищеної кількості домішки кисню, який дозволив відтінити і прискорити прояв цього цікавого процесу. Можна припустити, що подібні «хвилі» приростів можуть спостерігатися і при тривалих випробуваннях сплаву E110, але через меншої кількості домішки кисню (більшої пластичності сплаву) «хвилі» будуть наступати пізніше і проходити рідше. За аналогією з процесом корозії сплавів типу циркалой такий механізм хоча і підвищує загальний приріст при тривалій корозійній витримці, але збільшення загального приросту незначно, а захисні властивості оксидних плівок істотно не погіршуються.

В воду I контуру можуть потрапляти і продукти поділу ядерного палива.

В залежності від температури протікають наступні реакції:



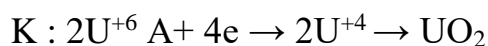
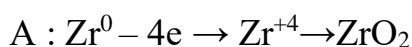
На підставі аналізу хімічного стану компонентів ТВЕЛУ ($U^0, UO_2, UO_3, U_3O_8, U_2O_5$), висловлено уявлення про можливості утворення на внутрішній стінці ТВЕЛів (Zr - сплави) корозійного короткозамкнутого гальванічного елемента, електрохімічний ланцюг якого має такий вигляд:



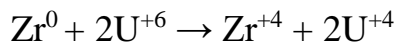
при цьому протікає твердофазна реакція між оксидами $U(6)$ і Zr^0 .

Напівреакції на електродах можуть бути записані таким чином, за умови, що

$$E_{Zr^0/Zr^{+4}}^0 \ll E_{U^{+6}/U^{+4}}^0 \quad (2.2)$$



| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 53 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |



В результаті запропонованої гіпотези про можливі взаємодії між оксидами Урана і Цирконію утворюється подвійні або потрійні змішані оксидні сполуки різного типу, наприклад $n\text{ZrO}_2$, $m\text{UO}_2$ і тд.

Отже, із внутрішньої сторони, там де контактує таблетка ядерного палива, в місцях, де проник кисень, відбулось окислення. Потенціал всієї внутрішньої поверхні став відрізнятись, оскільки цілком реально, що в деяких місцях могло не вистачити кисню для окиснення цирконію. В цих умовах виникає ЕРС внутрішнього термоелементу, який викликає подальший корозійний процес. Все це відбувається в твердофазовому вигляді.

Плівки ZrO_2 на внутрішній оболонці твела не погіршують його працездатність, і навіть можуть надати сприятливу захисну дію від продуктів розподілу палива. В умовах зміни потужності, зміни температурного режиму, зменшення пластичності поверхневі шарів, насичення киснем може мати негативні наслідки для стійкості оболонок ТВЕЛів. Однак це питання потребує подальшого дослідження.

З урахуванням вищесказаного, конструкційні матеріали ядерних реакторів повинні мати: високу механічну міцність, фізико-хімічний захист від корозії, яка забезпечує мінімальну дифузію O_2 основного обладнання реактора, а також АЕС в цілому [39].

2.3. Механізм внутрішньої корозії ТВЕЛів за рахунок проникнення пару H_2O скрізь стінку. Рівняння корозії на внутрішній стінці ТВЕЛУ

Потрапляння води з каналів у внутрішній обсяг твела відбувається спочатку випаровування перегрітої води, поки тиск парів води під оболонкою не зрівняли з тиском теплоносія. У ТВЕЛ ВВЕР-1000 через дефект 1мкм, поки він не перекрився, може потрапити вода масою від декількох міліграм до декількох десятків міліграмів, в залежності від того, знаходиться дефект в оболонці, або в заглибленні. Ця кількість

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 54 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

води на рівні максимально допустимого вмісту в таблетках. Воно в декілька десятків разів менше тих значень, які можуть становити небезпеку для цілісності оболонки.

Пари води окислюють внутрішню поверхню оболонки. Водень, який при цьому утворюється, розподіляється по ТВЕЛУ, як і пари води. Маючи вищу рухливість, ніж молекули води, водень краще дифундує крізь стики торців таблеток, через тріщини в паливі, уздовж зазору між паливом і оболонкою вгору і вниз по висоті твела. Таким чином, він далі і швидше поширюється від місця дефекту. Паливний стовп діє для суміші парів води і водню як розподільна колонка. Там, де концентрація водню в сотні разів більше концентрації води, поглинання водню переважатиме над її окисненням .

Оскільки окислення оболонки відбувається, в першу чергу, поблизу дефекту, а поглинання водню на набагато більшій площі, утворення гідридів і руйнування твела відбувається не відразу, або взагалі може не відбуватися, якщо текти буде перекрито [40].

2.4. Вплив корозійних процесів на техніко-експлуатаційні властивості і робочий ресурс ТВЕЛів

Корозія під впливом має великий вплив на матеріали ТВЕЛів. Досвід експлуатації енергетичних реакторів показує, що розтріскування , яке починається на внутрішній стінці цирконієвих оболонок ТВЕЛів, можуть призвести до руйнування ТВЕЛів в реакторах, що в свою чергу може призвести до руйнування всього реактора, що потягне за собою аварію світового масштабу. Тому у роботі запропоновано схему механізму руйнування Zr сплавів ТВЕЛів із внутрішньої сторони. Ця пропозиція значно підвищує можливу корозію внутрішньої поверхні ТВЕЛів, а отже значно знижує ступінь виникнення аварійної ситуації на реакторі [41].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 55 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

2.4.1. Вплив температури по висоті ТВЕЛу на корозійні процеси

Залежності розподілу середньої товщини оксидної плівки по висоті твела мають характерний максимум на ділянці 0,75 - 0,8 висоти активної зони, що пояснюється максимумом температури на поверхні оболонки в цьому місці. Після п'яти циклів опромінення протягом 1620 календарних діб максимальна товщина оксидної плівки на 16 досліджених твелах склала 46-70 мкм, причому максимальний вміст водню доходив до 300 мк / мг. При настільки тривалому перебуванні ТВЕЛів в активній зоні корозійний вплив теплоносія на оболонку став більш помітним, посилюються процеси зменшення товщини стінки, поглинання водню і зміна механічних властивостей оболонки. Проте утворення оксидного шару завтовшки до 70 мкм не порушує працездатність ТВЕЛів. Однак, оскільки зростання оксидної плівки сильно залежить від температури на межі поділу оксид-метал, експлуатація сильновигорівших ТВС при високій лінійній потужності повинна обмежуватися.

Вивчення корозійного стану відпрацьованих ТВЕЛів, які виконані як в басейнах витримки на АЕС, так і в гарячих камерах показало, що товщина оксидної плівки має 2 - 3 кратний розкид при більш - менш ідентичним умов опромінення, але не перевищує 65 мкм. Варіації товщини шару ZrO_2 по колу оболонки пов'язані в основному з нерівномірним розподілом температури (можливим виникненням кипіння теплоносія). Крім того, близько 20% кисню, що виділяється в результаті окислення, був поглинений оболонкою, причому виділення гідридів, що утворилися, мають переважно кільцеву орієнтацію. Дослідження виявили, що ретельний контроль за змістом кальцію і магнію у воді першого контуру в поєднанні з контролем змісту $LiOH$ і борної кислоти забезпечує відсутність відкладень на поверхні ТВЕЛів.

У доповідях, присвячених досвіду експлуатації і позареакторним досліджень корозії оболонок, підвищену увагу приділяли виразковій корозії, яка в тій чи іншій мірі є на ТВЕЛах киплячих реакторів, незалежно від форм-виготовлювачів або споживачів продукції. Утворення виразок, заповнених оксидами, є найбільш небезпечним потенційним механізмом ініціювання руйнування оболонок ТВЕЛів.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 56 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Згідно з експериментальними даними про виразкової корозії оболонок ТВЕЛів при товщині рівномірної оксидної плівки близько 20 мкм, глибина виразок становить приблизно 100 мкм. Виразкова корозія проявляється в більшій частині активної зони ТВЕЛУ, виключаючи кінці ТВЕЛів, причому глибина її має значний розкид, що ускладнює встановлення кореляції з такими параметрами, як інтенсивність потоку і флюенсу нейтронів, тепловий потік, витримка і тд. На початковій стадії опромінення відзначається підвищена щільність виразкових ушкоджень у верхній частині ТВЕЛУ (щодо середньої лінії). Розвиток виразкової корозії в нижній частині йде з деякою затримкою, але потім положення вирівнюється і відмічається лише незначне розходження корозії по висоті всього твела. Це вказує на тенденцію до стабілізації процесу виразкової корозії [42].

2.4.2. Вплив міжкристалічної дифузії O_2 на внутрішню корозію ТВЕЛів

Утворення оксидної плівки відбувається також і на внутрішній поверхні оболонок ТВЕЛів. Методом аналізу по глибині була побудована крива розподілу кисню по товщині (рис. 2.1.). На внутрішній поверхні оболонки концентрація кисню становить 2,2% і знижується до постійного значення 0,26% і менше у внутрішніх шарах. Крім оксиду на кордоні між паливом і оболонкою утворюються ще шари продуктів взаємодії цирконію з продуктами поділу урану.

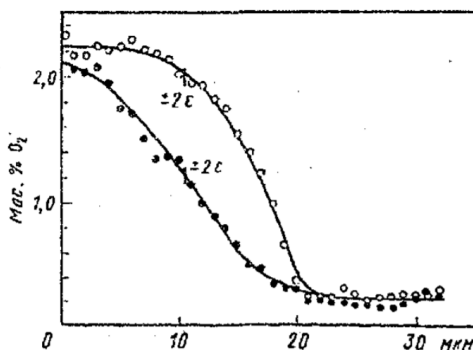


Рис. 2.1. Залежність зміни концентрації кисню відносно товщини оксидної плівки

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | 57 |

Максимальна товщина пронизаного дрібними тріщинами шару окису цирконію та продуктів взаємодії цирконію з паливом на внутрішній поверхні оболонки досягає ~ 80 мк (рис. 2.2.).



Рис. 2.2. Частина палива, що з'єднаний з внутрішньою поверхнею оболонки.

Плівки ZrO_2 зазначених товщин внутрішньої поверхні оболонки, якщо відсутні тріщини, безпосередньо не погіршують її працездатність і навіть можуть надавати захисну дію від продуктів поділу уранового палива. В умовах маневрування потужністю, при різких температурних скачках, зменшення пластичності поверхневих шарів, насичених киснем, може мати негативні наслідки для стійкості оболонок ТВЕЛів. Однак це питання ще не вивчене. Саме ці процеси зниження міцності оболонки, виділення тепла і водню, що відбуваються особливо інтенсивно при високих температурах, істотно впливають на безпеку АЕС [43].

2.4.3. Вплив хімічного складу теплоносія, наявність O_2 в теплоносії, тиску

Основні хімічні процеси в контурі пов'язані головним чином з корозією конструкційних матеріалів і появою відкладень на теплопередаючих поверхнях. З найбільш важливих видів корозії реакторних матеріалів слід згадати міжкристалітну

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 58 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

корозію аустенітних нержавіючих сталей, пов'язану зі зменшенням вмісту хрому по межах зерен у порівнянні з їх центрами, а також корозійне розтріскування під напругою. З підвищенням вмісту у водному теплоносії кисню і хлорид-іона значно збільшуються швидкості протікання цих корозійних процесів. У ряді випадків підвищений вміст кисню може викликати прискорену корозію і цирконієвих сплавів, особливо в лужному середовищі.

Дуже важливою характеристикою теплоносія, від якої залежать швидкість і вид корозії, характер корозійного процесу, кількість перехідних в воду продуктів корозії, їх дисперсний склад, є значення рН, що характеризує активність водневих іонів. Осадження на поверхнях, що передають тепло, викликаються також солями жорсткості, що особливо важливо для киплячих реакторів. Найбільш небезпечні різного роду відкладення на поверхнях ТВЕЛів, оскільки призводять до прискорення корозії їх оболонки.

Щоб знизити шкідливий вплив описаних процесів, необхідно при експлуатації ЯЕУ підтримувати концентрації різних домішок в теплоносії на певному рівні, що вимагає значних зусиль, що витрачаються на очищення теплоносія.

Всі фізико-хімічні процеси, які відбуваються в контурах з теплоносієм, повинні бути строго враховані при експлуатації АЕС.

Щоб уникнути попадання в теплоносій післямонтажних забруднень, а також щоб переконатися у високій якості монтажних робіт, перед початком експлуатації АЕС виробляють підготовку і очищення контурів.

На першому етапі проводяться гідравлічні випробування контуру, які полягають у перевірці герметичності контуру, заповненого водним теплоносієм, при підвищеному тиску.

Після гідравлічної перевірки герметичності контуру і випробувань на міцність проводиться його циркуляційна промивка, яка поряд з очищенням і відмиванням контуру від післямонтажних забруднень забезпечує створення на внутрішніх поверхнях контуру захисної окисної плівки. Циркуляційну промивку проводять послідовно холодним (до 100°C) і гарячим (до 260°C) теплоносієм. Під час промивання забезпечується попереднє зняття гідравлічних характеристик реактора.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 59 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Перераховані вище явища змушують пред'являти дуже високі вимоги до чистоти теплоносія. Так як контур замкнутий, то, здавалося б, можна очікувати, що висока чистота теплоносія буде незмінною. Однак це справедливо лише відносно природних домішок води. Тим часом в будь-якому контурі і в будь-яких умовах як при експлуатації обладнання, так і при його стоянці протікають корозійні процеси, в результаті яких в теплоносії переходять оксиди конструкційних матеріалів. Тому для водного теплоносія двоконтурної АЕС найбільш характерно присутність саме окислів конструкційних матеріалів з перевищенням їх змісту над природними домішками.

З плином часу природні домішки залишаються на тому ж рівні, а вміст продуктів корозії безупинно наростає. Якщо не буде організовано видалення їх з контуру, то це може привести до неприпустимо високого їх змістом і осадження на поверхнях контуру. Тому в систему КМПЦ повинна бути включена установка для очищення води реактора від продуктів корозії, що дозволяє підтримувати їх концентрацію на допустимому рівні. У таку установку спрямовується частина води реактора з подальшим її поверненням в перший контур.

Вода реактора безперервно очищається. Так як для очищення цієї води від продуктів корозії необхідно видаляти переходять у воду катіони, то, здавалося б, для цього достатньо катіонування. Однак при цьому вода, яка повертається в реактор, матиме кислоту (H- катіонування) або лужну реакцію (NH₄-катіонірованіє). Що ж стосується Na- катіонування, то в зв'язку з активацією натрію воно взагалі неприпустимо. Тому вся вода пропускається також і через аніонітовий фільтр. Для подолання опору очисної установки використовують перепад тисків, що створюється головним циркуляційним насосом. Чим більше концентрація продуктів корозії, тим більша кількість води доводиться направляти на очисну установку, збільшуючи розміри всіх її елементів. Крім того, швидко виснажується обмінна ємність іонітних фільтрів, що підлягають захороненню. Тому в контурі МПЦ застосовують корозійностійкі матеріали і в воді створюються умови для їх мінімальної корозії.

Для створення вакууму в конденсаторі необхідно забезпечити конденсації пари при низьких температурах (26-30°C в залежності від тиску в конденсаторі). Для

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 60 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

цього через трубки конденсаторів прокачують з певними швидкостями охолоджуючу воду з нагріванням її на 5-10°C, що вимагає подачі дуже великих кількостей води і створення системи технічного водопостачання, що знаходиться під тиском, необхідним для подолання опору всієї системи (зазвичай близько 0,2 МПа). Системи водопостачання можуть бути різними, але у всіх випадках слід зважати на можливість відкладень усередині конденсаторних трубок через зменшення розчинності домішок при нагріванні. Ці відкладення знижують коефіцієнт теплопередачі в конденсаторі і можуть привести до погіршення вакууму, а отже до зниження економічності і потужності турбінної установки. Запобігання таких відкладень вимагає вивчення фізико-хімічних процесів, що залежать від якості води технічного водопостачання, що відповідає її обробці і прийняттю найбільш правильного технічного рішення. Умови, близькі до цих мають місце в мережевому підігрівачі, проте температури в ньому вище, а витрати води відносно невеликі. У зв'язку з цим вода тепломережі проходить спрощену хімічну обробку. Вода технічного водопостачання використовується не тільки для конденсаторів, а й для всіх холодильників в системі станції, наприклад для пробовідбірників і деяких допоміжних теплообмінників. Вона може використовуватися також і для системи розхолодження реактора при його зупинці, для охолодження басейну витримки відпрацьованих ТВЕЛів, водяного бака біологічного захисту реактора і ін. [44].

2.5. Моделювання процесу теплопередачі від теплоносія через стінку ТВЕЛу

Стрижень тепловиділяючого елемента ядерного реактора (твела) збирається з таблеток оксиду урану. Ядерне паливо укладено в захисну оболонку з цирконієвого сплаву - матеріалу, слабо поглинає теплові нейтрони [45]. Між паливним стрижнем і оболонкою є зазор – тонкий газовий прошарок, заповнений хімічно нейтральним і високо теплопровідні гелієм (рис. 1.23.). Потужність внутрішніх джерел теплоти в твелах досягає 109 Вт / м. Необхідно забезпечити ефективне охолодження, щоб

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 61 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

рівень температур був прийнятним для наявних матеріалів. Коефіцієнт тепловіддачі становить приблизно 30000 Вт / (м²°C).

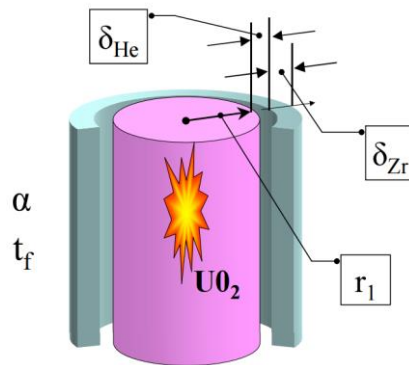


Рис. 2.3. Схематичне зображення ТВЕЛУ в зборі

Теплопередача через одношарову стінку розраховується за наступними виразами:

$$q = \alpha_1(t_{жк1} - t_{c1});$$

$$q = \frac{\lambda}{\delta} \times (t_{c1} - t_{c2});$$

$$q = \alpha_2 \times (t_{c2} - t_{жк2}).$$

де λ - коефіцієнт теплопровідності;

δ - товщина стінки;

$t_{жк1}$ - зовнішня температура;

$t_{жк2}$ - внутрішня температура;

t_{c1} і t_{c2} - температура поверхні стінки;

α_1 і α_2 - коефіцієнт тепловіддачі на гарячій і холодній стінці відповідно.

2.6. Висновки до розділу.

Для оксиду урану, що відноситься до типу керамічного ядерного палива, температура може бути дуже високою, оскільки температура плавлення UO_2 становить 2800°C. Однак допустима температура цирконієвих оболонок набагато нижче - до 400°C. Якщо ця межа перевищена, то в контакт з водою швидко розвивається руйнівна корозія.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ - 01 | Лист |
| | | | | | | 62 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Розділ 3. ВПЛИВ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА КОНСТРУКЦІЙНО-ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА РОБОЧИЙ РЕСУРС ТВЕЛІВ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

Виходячи з рівняння матеріального балансу, враховуючи радіоліз води в ядерному реакторі, його продукти та тактико-технічні характеристики було запропоновано теоретично розрахувати зменшення товщини стінки ТВЕЛУ при нормальних умовах експлуатації, протягом 460 діб.

3.1.1. Розрахунок зміни товщини стінки ТВЕЛУ за нормальних умов експлуатації (окислення Zr на зовнішній стінці)

З метою визначення зміни товщини стінки ТВЕЛУ за нормальних умов експлуатації було теоретично проведено математичні розрахунки на основі експериментальних та довідникових даних.

Під час розрахунків були використані наступні дані та запроваджено позначення:

Експериментальне значення приросту ZrO_2 $V_{кор}^{Zr} = 240$ мг/дм² за 5500 годин (230 діб).

$$V_{кор}^{Zr} \rightarrow ZrO_2 \text{ за 1 добу} = 240 \text{ мг/дм}^2 / 230 \text{ діб} = 1 \text{ мг/дм}^2 \text{ на добу}$$

Розрахунок активної поверхні Zr в ТВЕЛах

$$\sum S_{ТВЕЛ} = S_{1ТВЕЛ} * N_{ТВЕЛ}$$

$$\text{Активна поверхня одного ТВЕЛУ } S_{поб1ТВЕЛ} = 0,91 \text{ см} * \Pi = 2,6 \text{ см} * 353 \text{ см} = 917 \text{ см}^2$$

$$\text{Активна поверхня ТВЕЛів } S_{побТВЕЛ} = 917 \text{ см}^2 * 50856 = 46634952 \text{ см}^2 = 466349,52 \text{ дм}^2$$

Розраховуємо кількість ZrO_2 на всіх ТВЕЛах за добу:

$$V_{ZrO_2} = S * V_{кор}^{Zr} = (466349 \text{ дм}^2 * 1 \text{ мг}) / \text{дм}^2 \text{ на добу} = 466,349 \text{ мг/добу}$$

За добу з усіх ТВЕЛів в ZrO_2 переходить 466,352 мг Zr

Виходячи з запитів потужності АЕС, для подальшого розрахунку, за середній часовий цикл повного відпрацювання ТВЕЛУ було взято 460 діб.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | 63 |

Розрахуємо кількість ZrO_2 на всіх ТВЕЛах за 460 діб:

$$V_{ZrO_2} = S * V_{кор}^{Zr} = (466,349 \text{ дм}^2 * 460 \text{ діб}) = 214,521 \text{ г } ZrO_2$$

Для розрахунку втрат чистого цирконію скористаємось пропорцією:

$$M(ZrO_2) = 91+32 = 123 \text{ г/моль}$$

$$\text{В } 123 \text{ г } (ZrO_2) - 91 \text{ г } Zr$$

$$214521 \text{ г } (ZrO_2) - X$$

$$X = (214521 * 91) / 123 = 158700 \text{ г} = 158,7 \text{ кг } Zr$$

За період повного відпрацювання ТВЕЛів в реакторі в оксид цирконію переходить приблизно 158,7 кг чистого цирконію.

Розрахуємо загальне зменшення товщини стінки ТВЕЛУ через корозію. В розрахунку на 460 діб.

$$\text{Загальна маса окисленого цирконію за 460 діб } m_{Zr} = 158,7$$

$$\text{З довідника загальна площа ТВЕЛів } S_{заг}^{Zr} = 4818836 \text{ см}^2, \text{ густина } d_{Zr} = 6.5 \text{ г/см}^3$$

$$V_{Zr} = m_{Zr} / d_{Zr} = (158700 \text{ г } \text{см}^3) / 6,5 \text{ г} = 24415,38 \text{ см}^3$$

$$\Delta h = V_{Zr} / S_{общ}^{Zr} = 24415.38 \text{ см}^3 / 4818836 \text{ см}^2 = 0,000506 \text{ см} = 5,1 \text{ мкм}.$$

3.1.2. Розрахунок зменшення товщини стінки ТВЕЛів за період її роботи (460 діб) під час неконтрольованого переходу $Zr(OH)_4$ в розчин теплоносія

В попередньому підрозділі було розраховано масу чистого цирконію в його оксиді $m_{Zr} = 158,7$ кг.

Кількість $Zr(OH)_n$ що переходить в розчин теплоносія за 460 діб за умовної концентрації Zr^{4+} іонів = 0,5г/л.

$$M^{4+}_{Zr} = C * V_{H_2O} = 0,5 * 100 * 10^3 \text{ л} = 50 \text{ кг } Zr^{4+} (Zr^0)$$

Розрахуємо сумарну кількість Zr в ZrO_2 в теплоносії

$$\sum m = 158,7 + 50 = 208,7 \text{ кг}$$

$$\text{Загальна поверхня ТВЕЛів при повному завантаженні реактора} = 466349 \text{ дм}^2$$

Виходячи з густини цирконію та його сумарної кількості, яка переходить в теплоносій розрахуємо загальну площу поверхні:

$$V_{поверх}^{Rz} = \sum m / \rho = 208,7 \text{ кг} * 10^3 / 6,5 \text{ г/см}^3 = 32108 \text{ см}^3$$

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ - 01 | Лист |
| | | | | | | 64 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Розрахуємо товщину цирконію, що перейшов в теплоносій, виходячи з загальної площі поверхні втраченого цирконію і загальної площа всіх ТВЕЛів при повному завантаженні реактора:

$$h^{\text{втрат}}_{\text{Zr}} = V/S = 32108 \text{ см}^3 / 46634900 \text{ см}^2 = 0,00069 \text{ см} = 6,9 \text{ мкм} = 7 \text{ мкм}$$

За довідником, стінка ТВЕЛу $h_0 = 650$ мкм.

Розрахуємо втрати товщини у відсотках

$$h^{\text{втрат}}_{\text{Zr}} = (7*100)/650 = 1,08\%$$

3.1.3. Загальне зменшення товщини стінки при окремому розрахунку

$$\sum \Delta h = h^{\text{втрат}}_{\text{Zr}} + \Delta h$$

$h^{\text{втрат}}_{\text{Zr}}$ – зменшення товщини стінки виходячи з m_{ZrO_2}

Δh = зменшення товщини стінки по кількості Zr в теплоносії

$$\sum \Delta h = 5,1 + 1,6 = 6,7 \text{ мкм}$$

Зменшення товщини стінки від загальної товщини ТВЕЛу = $(6,7*100)/650 = 1,03\%$

3.1.4. Фінансові втрати пов'язані з переходом цирконію в теплоносій

Було проведено моніторинг ринку продажу цирконію вартість якого станом на 2018 рік склала 426\$ або 12500 грн за 1 кг

1. Фінансові втрати пов'язані з втратою Zr^0 через $\text{ZrO}_2 = 12500 * 158,7 \text{ кг} = 1983750$ грн.

2. Фінансові втрати від переходу цирконію в теплоносій = $12500 * 50 = 62500$ грн.

3. Загальні фінансові втрати від корозії ТВЕЛів з цирконію = $1983750 + 62500 = 2608750$ грн за період повного відпрацювання ТВЕЛів.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 65 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

4. ЕКОНОМІЧНО-ОРГАНІЗАЦІЙНІ РОЗРАХУНКИ

4.1. Фінансові затрати на збільшення товщини стінки ТВЕЛУ.

Оскільки одним із висновків дипломної роботи, з метою запобігання надзвичайній ситуації, було запропоновано збільшення товщини стінки ТВЕЛУ на 10 мкм. В даному розділі теоретично розглянуто вартість збільшення товщини стінки ТВЕЛУ опираючись на ціну цирконію станом на 2019 рік.

По-перше, розрахуємо на скільки збільшиться вага одного ТВЕЛУ у випадку збільшення товщини його стінки.

За довідниковими даними вага одного ТВЕЛУ складає 133,031 кг, а товщина його стінки складає 0,65 мм. За допомогою звичайної пропорції знайдемо збільшення ваги, у випадку збільшення товщини стінки на 0,01 мм:

$$m = (133,031 * 0,66) / 0,65 = 135,078 \text{ кг} - \text{вага «нового» ТВЕЛУ}$$

Знайдемо приріст ваги:

$m_{\text{приріст}} = m_2 - m_1 = 135,078 - 133,031 = 2,05 \text{ кг}$ – на стільки збільшиться вага одного ТВЕЛУ у випадку збільшення товщини його стінки на 0,01 мм.

Знайдемо приріст ваги на всіх ТВЕЛАх:

$$m_{\text{заг}} = 2,05 * 163 * 312 = 104255 \text{ кг}$$

Станом на початок 2019 року вартість 1 кг чистого цирконію складала 12500 грн.

Розрахуємо фінансові затрати на збільшення товщини стінки ТВЕЛУ на 0,01 мм:

$$\Phi_3 = 104,255 * 12500 = 1303185 \text{ грн.}$$

4.2. Висновки до розділу: запропонувавши, з метою запобігання виникнення надзвичайної ситуації, збільшення товщини стінки ТВЕЛУ проведено розрахунки фінансових затрат на реалізацію ідеї які склали 1303185 грн на одне повне завантаження атомного реактора.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | 66 |

5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1. Охорона праці на атомних електростанціях. Ризики негативних впливів природного та техногенного походження

Южно-Українська АЕС (ЮУАЕС) розташована в степовій зоні України на відстані 2,7 км від ріки Південний Буг. Вона знаходиться в Арбузинському районі Миколаївської області. Рельєф даної території – рівнинний, інтенсивно посічений мережею ярів, балок і долин. Місто-супутник – Южноукраїнськ із населенням близько 41 000 осіб розташоване на відстані 2,5 км від ЮУАЕС. Іншим великим населеним пунктом поблизу ЮУАЕС є Вознесенськ (близько 37 000 осіб). Загалом в 30 км зоні спостереження ЮУАЕС проживає близько 143 000 осіб, густина населення складає 50,7 осіб/км² (середнє значення по Україні: 75 осіб/км²). Майже вся 30-ти кілометрова зона спостереження ЮУАЕС є сільськогосподарською. Основне місце в сільському господарстві займає вирощування ярої та озимої пшениці, ячменю, соняшнику, ріпаку, сої, кормових культур, овочів та картоплі. В промисловому плані в межах зони спостереження ЮУАЕС, крім Южно-Українського енергокомплексу (ЮУАЕС, Ташлицька ГАЕС та Олександрівська ГЕС), знаходяться лише промислові підприємства місцевого значення з невеликими обсягами виробництва. Клімат району розташування ЮУАЕС помірно-континентальний з посушливим літом і нестійкою малосніжною зимою. Середня річна температура повітря складає 8,6°C. Найнижча температура спостерігається в січні та лютому, абсолютний мінімум - мінус 34°C. Найвища температура спостерігається в червні серпні, абсолютний максимум - близько 35°C. Протягом всього року переважають вітри північно-західного і північно-східного напрямків. Найбільші середньомісячні швидкості вітру спостерігаються в січні-березні (4,8-5,3 м/с), найменші – в липні-жовтні (3,4-3,6 м/с). Середнє число днів з сильним вітром (від 15 м/с) за рік складає 30. Частіше за все сильні вітри спостерігаються в кінці зими – початку весни. Максимальна швидкість вітру сягала 24 - 28 м/с з поривами до 34 м/с. [46].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 67 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

5.1.2. Ризики негативних впливів техногенного походження

За умов нормальної експлуатації ЮУАЕС ризики небезпечного радіаційного опромінення існують лише для персоналу, що виконує радіаційно небезпечні роботи, але при дотриманні ним правил радіаційної безпеки ці ризики відсутні. При виконанні інших робіт та у неробочий час ризики небезпечного опромінення за умов нормальної експлуатації ЮУАЕС відсутні. У випадку аварії на ЮУАЕС та залежно від природи аварії існує ризик радіоактивного забруднення території та наднормативного опромінення. Спостережуваний внесок ЮУАЕС у забруднення повітря, водойм та ґрунтів не перевищує припустимих рівнів та на тлі інших джерел забруднення є несуттєвим. Крім Южно-Українського енергокомплексу, в межах зони спостереження ЮУАЕС знаходяться лише промислові підприємства місцевого значення з невеликими обсягами виробництва. Відповідно, суттєвого забруднення атмосферного повітря та ґрунтів не спостерігається. Незважаючи на невисокий рівень розвитку промисловості безпосередньо у зоні спостереження ЮУАЕС, у річці Південний Буг час від часу спостерігаються замори риби через викиди неочищених або недостатньо очищених стічних промислових і муніципальних вод вище за течєю[47].

5.1.3. Забезпечення радіаційної безпеки на ЮУАЕС

На атомній станції радіаційна безпека забезпечується шляхом здійснення комплексу технічних і організаційних заходів, що включають в себе контроль за станом захисних бар'єрів і навколишнього середовища, а також за рівнем індивідуальних і колективних дозових навантажень персоналу.

Ведеться безперервний контроль викидів і скидів радіоактивних речовин в навколишнє середовище з ЮУ АЕС. Вимірюється концентрація радіонуклідів у воді, в донних відкладеннях, в гідробіонтах (організми, постійно мешкають у водному середовищі водойм), в ґрунті, в рослинності, в атмосферному повітрі і в атмосферних опадах.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 68 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Багаторічні спостереження показують, що за весь період експлуатації ЮУ АЕС допустимий рівень газо-аерозольних викидів в атмосферу і рідких скидів у водойми жодного разу не був перевищений. Реальні показники значно нижче встановлених норм. Результати аналізів свідчать, що радіаційний фон на промисловому майданчику, санітарно-захисній зоні та зоні спостереження Южно-Української АЕС знаходиться на рівні природних фонових значень, вимірених до пуску атомної станції. Викиди в навколишнє середовище не перевищують 1% від встановлених допустимих величин [48].

ВП ЮУ АЕС продовжує удосконалювати свою діяльність в галузі радіаційної безпеки. Триває поетапне впровадження в дослідну експлуатацію автоматизованої системи контролю радіаційної обстановки в зоні розташування АЕС (АСКРО), яка істотно підвищить оперативність радіаційного моніторингу в радіусі 30 кілометрів. З її допомогою дані з постів спостереження спеціальними каналами зв'язку надходять на атомну станцію в режимі реального часу.

В рамках реконструкції системи радіаційного контролю атомної станції введено в дослідну експлуатацію нова система автоматизованого контролю індивідуальних доз персоналу, а також система газо-аерозольних викидів в вентиляційні труби енергоблоків [49].

5.1.4. Забезпечення ядерної безпеки на ЮАЕС

Ядерна аварія - аварія, яка призводить до пошкодження тепловиділяючих елементів (ТВЕЛів), яке перевищує встановлені межі безпечної експлуатації, і викликана ядерно-фізичними процесами внаслідок порушення контролю і управління ланцюговою реакцією поділу в активній зоні і / або утворення критичної маси при перевантаженні, транспортуванні і зберіганні ТВЕЛів, а також порушення тепловідведення від ТВЕЛів.

Безпека АЕС забезпечується за рахунок послідовної реалізації концепції глибокоєшелонованої захисту, заснованої на застосуванні системи фізичних бар'єрів на шляху поширення радіоактивних речовин та іонізуючого випромінювання, а

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 69 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

також системи технічних і організаційних заходів щодо захисту фізичних бар'єрів і збереження їх ефективності, з метою захисту персоналу, населення та навколишнього середовища.

Система послідовних фізичних бар'єрів енергоблоку АЕС включає паливну таблетку ТВЕЛ, оболонку ТВЕЛ, кордон контуру теплоносія першого контуру, герметичне огороження реакторної установки та біологічний захист.

При виявленні непрацездатності будь-якого, передбаченого проектом АЕС фізичного бар'єру або засобів її захисту, відповідно до умов безпечної експлуатації, робота енергоблоку АЕС на потужності заборонена.

Стратегія глибокоешелонованої захисту реалізовується на п'яти рівнях:

Рівень 1. Запобігання порушень нормальної експлуатації;

Рівень 2. Забезпечення безпеки при порушеннях нормальної експлуатації та запобігання аварійним ситуаціям;

Рівень 3. Запобігання та ліквідація аварій;

Рівень 4. Управління запроектованими аваріями;

Рівень 5. Аварійна готовність і реагування.

Основним документом, що визначає безпечну експлуатацію реакторної установки і енергоблоку в цілому, є технологічний регламент безпечної експлуатації енергоблоку (ТРБЕ). ТРБЕ визначає межі та умови безпечної експлуатації енергоблоку, містить вимоги і основні прийоми безпечної експлуатації енергоблоку, а також загальний порядок виконання операцій, пов'язаних з безпекою АЕС [50].

5.1.5. Забезпечення екологічної безпеки на ЮАЕС

У 2017 році в ВП ЮАЕС проведено ресертифікаційні аудити і технічний нагляд за інтегрованою системою управління ДП «НАЕК» Енергоатом »щодо виконання вимог міжнародного стандарту OHSAS 18001: 2007 [51] та сертифікації / ресертифікації згідно з вимогами нової версії міжнародного стандарту ISO 14001 діє до: 2015 [52] в рамках підвищення ефективності інтегрованої системи управління ДП «НАЕК» Енергоатом »і виконання зобов'язань щодо забезпечення діяльності

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 70 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

представників органу сертифікації ТОВ« Інтернешнл Менеджмент Сервіс ». За підсумками проведення аудиторської перевірки на виконання вимог міжнародного стандарту ISO 14001 до: 2015 представниками органу сертифікації невідповідності не виявлені, видані сертифікати.

Область застосування системи екологічного менеджменту поширюється на всі напрямки і види діяльності ВП ЮУАЕС, яка забезпечує безпечне виробництво електричної і теплової енергії. Природоохоронна діяльність ВП ЮУАЕС здійснюється на підставі вимог природоохоронного законодавства України.

У ВП ЮУАЕС питаннями контролю за дотриманням чинного природоохоронного законодавства України в частині контролю нерадіаційних факторів впливу, виконання інструкцій і наказів у сфері охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів займається відділ охорони навколишнього середовища (ВОНС).

ВОНС здійснює природоохоронну діяльність і діяльність, пов'язану з використанням природних ресурсів, ґрунтуючись на дозвільних документах і ліцензіях, які видаються контролюючими державними органами.

Природоохоронна діяльність ВП ЮУАЕС відповідає основним цілям ДП «НАЕК» Енергоатом »у сфері екології. Реалізація екологічної політики здійснюється шляхом розробки і виконання необхідних природоохоронних заходів і з урахуванням екологічних аспектів діяльності, які періодично оцінюються з метою контролю рівня впливу на навколишнє середовище.

ВП ЮУАЕС проводить роботу з підтримки успішного функціонування і подальшого вдосконалення системи екологічного управління, яка включає в себе звернення з нерадіоактивними відходами, контроль раціонального використання і охорони поверхневих і підземних вод, охорону атмосферного повітря, а також безперервний моніторинг стану навколишнього середовища.

Відбір проб і хімічні дослідження води водних об'єктів, які входять в зону моніторингу ВП ЮУАЕС, проводяться атестованою еколого-хімічною лабораторією ВОНС відповідно до затверджених регламентів. Результати контролю

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 71 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

відображаються в звітах і своєчасно скеровуються в уповноважені державні контролюючі органи.

На підставі розрахунків обсягів використання води, обсягів викидів, скидів забруднюючих речовин, розміщення відходів виробництва, ВП ЮУАЕС здійснює розрахунок і сплачує до бюджету рентну плату за спеціальне використання води та екологічний податок, відповідно до вимог чинного законодавства.

ВП ЮУАЕС постійно прагне покращувати результативність системи екологічного управління, коректуючи політику і цілі згідно викликам часу, застосовуючи результати аудитів, інших внутрішніх і зовнішніх перевірок, самооцінки, аналізу даних з боку керівництва. На основі всього зазначеного керівництво визначає завдання щодо поліпшення результатів функціонування системи екологічного управління, розробляє коригуючі заходи, забезпечує їх реалізацію і контролює їх виконання [53].

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 72 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

ВИСНОВКИ

1. Вперше на підставі масиву експериментальних даних відносно корозії цирконієвих ТВЕЛів атомного реактора було розраховано зменшення товщини стінки, яке становить ≈ 7 мкм, що відповідає втратам до 1% товщини стінки ТВЕЛів.
2. Запропоновано механізм внутрішньої корозії ТВЕЛів, виконане теоретичне обґрунтування цього явища. Встановлено, що механізм внутрішньої корозії може почати роботу в умовах проникнення парів води через порушення кристалічної структури металу.
3. Розраховані матеріальні і фінансові втрати (цирконію) при експлуатації ТВЕЛів в атомному реакторі протягом 460 діб, які склали 208,7 кг цирконію що в фінансовому еквіваленті складає - 2608750 грн. Ці розрахунки виконано з урахуванням переходу гідроксидів цирконію в теплоносій першого контуру.
4. Рекомендовано збільшити товщину стінки ТВЕЛу до 660 мкм, що дозволить експлуатувати реактор при підвищенні експлуатаційного ресурсу протягом 500-600 діб в умовах безаварійного гідродинамічного режиму масопереносу теплоносія.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 73 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Безопасность сухого хранения отработавшего ядерного топлива / [Рудичев В.Г., Алёхина С.В., Голощапов В.Н. и др.]; под. общ. ред. акад. НАН Украины Ю.М. Мацевитого, чл-корр. НАН Украины И.И. Залюбовского. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2013 – 200 с.

2. Энергия тысячи сердец: Южно-Украинская атомная электростанция: История строительства и эксплуатации/ Авт.-сост. А.А. Пелюх, - К.: Столица, - 2007. – Т.3. -208с.

3. Состояние отработанных оболочек ТВЭЛов ВВЭР / Е.Г. Бек, А.В. Иванов, А.К. Панюшкин, В.С. Поленок, М.В. Полозов, В.В. Рожков, А.В. Смирнов, В.П. Смирнов - Новосибирск, 1999. – 66 с.

4. Петельгузов И.А. Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава $Zr+1\%Nb$ в воде при температуре 350 °С и в паре при температурах 400 и 500 °С / Петельгузов И.А. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 88 – 94 – (Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).

5. Петельгузов И.А. Кинетика и механизм коррозии сплава $Zr1Nb$ при нагреве в парах воды в области температур 600...1200 °С / Петельгузов И.А. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 97 – 103 – (Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).

6. Петельгузов И.А. Кинетика и механизм коррозии сплава $Zr1Nb$ при нагреве в парах воды в области температур 600...1200 °С / Петельгузов И.А. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 97 – 103 – (Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).

7. Изучение коррозионной стойкости образцов лент из кальциетермического сплава $Zr1Nb$ с содержанием кислорода до 0,1 мас. % / [Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Петельгузов И.А. и др.]. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 40 – 45 – (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»).

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 74 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

8. В.А. Циканов, В.К. ШАМАРДІН, А.Б. Андреева та ін. Матеріалознавчі дослідження ТВС реактора ВК-50 // Атомна енергія. 1984, т. 56, ст. 3, с. 131-134.
9. Исследование свойств труб из Э110 и Zr1Nb после окисления в парах воды в области температур 300...800 °С / [Петельгузов И.А., Ищенко Н.И., Слабоспицкая Е.А и др.]. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 85 - 92 – (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»)
10. Исследование влияния ВХР на коррозионные процессы на материалах активной зоны реакторов ВВЭР / [Красноручский В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М. и др.]. – К. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2010. с 58 – 66 – (Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).
11. Коррозионные экспрессные и длительные испытания твэльных труб из сплава Zr1Nb (0,1%) / [Красноручский В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М. и др.]. – К. : Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2010. с 42 – 47 (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»).
12. Крипицкий В.Г., Березина И.Г. Моделирование коррозионного поведения циркониевых сплавов в условиях эксплуатации АЭС с реакторами ВВЭР : / Крипицкий В.Г., Березина И.Г. – С-П. : ОАО "Головной институт "ВНИПИЭТ".
13. Р.Ф. Войтович. Окислення цирконію і його сплавів. Київ: «Наукова думка», 1989.
14. М.А. Фомішкін, В.Ю. Тонков, Ю.І. Долгов, К.В. Куликова, Н.Г. Куликов, З.А. Опаріна. Дослідження дифузії кисню в сплав Zr-1% Nb при високотемпературному окисленні в водяному парі // Атомна енергія. 1988, т.65, ст. 5, с. 321-326.
15. І.А. Петельгузов, Н.І. Іщенко, Е.А. Слабоспицький, М.В. Мухін. Вплив високотемпературного відпалу в водяній парі на структуру оболонок ТВЕЛів зі сплавом цирконію з 1% Nb // Питання атомної науки і техніки. Серія «Фізика радіаційних ушкоджень і радіаційне матеріалознавство ». 2005, №5, с. 115-120.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 75 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

16. 1. А.Б. Андреева, Г.И. Маершина, Г.П. Кобылянский. Очаговая коррозия циркониевых сплавов. Факторы и механизмы: Обзор. М: ЦНИИ атоминформ, 1989, 42 с.

17. Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт (ННЦ ХФТИ) научно-технический комплекс «ядерный топливный цикл» «работоспособность тепловыделяющих элементов энергетических атомных реакторов типа ввэр, ргw и bwr 1999 и.а. петельгузов

18. В.П. Смирнов, А.В. Смирнов, В.А. Циканов, В.Г. Асмолов, Л.А. Єгорова, Л.Н. Андреева-Андриевская, Ю.К. Бібілашвілі, Н.Б. Соколов, Є.Г. Бек, А.К. Панюшкін, В.В. Рябов. Результати експериментальних досліджень по обґрунтуванню поведінки високовигорівшого палива реакторів з водою під тиском в аваріях з втратою теплоносія: Доповідь на Міжнародній конференції «Атомна енергетика на порозі 21-го тисячоліття », 7-9 червня 2000 р Електросталь, Росія.

19. О. Кубашевский, Б. Гопкінс // Окиснення металів і сплавів. М., 1965.

20. Г.П. Кобылянский, А.Е. Новосёлов. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе: Справочные материалы по реакторному материаловедению. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996, 176 с.

21. Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чуприенко, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ (Днепропетровск) для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1994, в. 2(62), 3(63), с. 114-124.

22. В.С. Вахрушева. Состояние разработки технологии и организации производства трубоболочек твэлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и ISSN 1562-6016. ВАНТ. 2014. №2(90) 77 радиационное материаловедение». 1999, в. 1(73), 2(74), с. 100.

23. И.А. Петельгузов, А.Г. Родак, Н.М. Роечко, В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач. Изучение кинетики коррозии и структуры твэльных труб из сплавов КТЦ-110 и Э110 // Научные ведомости №1(14). Серия «Физика». Белгород. Изд-во

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 76 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

Белгородского госуниверситета, 2001, с. 145-149.

24. И.А. Петельгузов. Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава $Zr+1\%Nb$ (Zr1Nb) в воде при температуре 350 °С и в паре при 400 и 500 °С // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2002, №6, с. 88-95.

25. В.А. Махова, В.А. Пиляев. Разработка новых циркониевых сплавов для оболочек твэлов водоводяных реакторов //Атомная техника за рубежом. 1994, № 12, с. 3.

26. А. Страссер. Мировой опыт эксплуатации твэлов легководных реакторов //Атомная техника за рубежом. 1986, №9, с. 28.

27. Ф. Гарзаролли, Р. Хольцер. Водная коррозия твэлов реакторов типа LWR. Ч. I //Атомная техника за рубежом. 1993, № 10, с. 20.

28. Ф. Гарзаролли, Р. Хольцер. Водная коррозия твэлов LWR. Ч. II //Атомная техника за рубежом. 1993, №11, с. 20.

29. К.Н. Никитин. Фреттинг-коррозия в ядерных энергетических установках //Атомная техника за рубежом. 1982, №12, с. 3-13.

30. О.И. Мартынова. Международная конференция в Борнмуте (Великобритания) 12-15 октября 1992 г. «Водные режимы систем ядерных реакторов». Обзор //Атомная техника за рубежом. 1993, №4, с.11-19.

31. Е.Г. Бек, А.А. Енин, А.В. Иванов, А.К. Панюшкин, В.С. Поленок, М.В. Полозов, В.В. Рожков, А.В. Смирнов, В.П. Смирнов. Состояние оболочек отработанных твэлов ВВЭР. Атлас вида твэлов. Новосибирск, 1999.

32. А.С. Пиляев. Водно-химические режимы, применяемые на АЭС с LWR в США //Атомная техника за рубежом. №3, 1993, с.3-6.

33. Техническое совещание по водно-химическим режимам атомных станций (1-3 октября 2007 года, Центр международной торговли, Москва): Сборник аннотаций.

34. В.М. Бяков, Ф.Г. Ничипов. Радиоллиз воды в ядерных реакторах// Энергоатомиздат – М., 1990.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 77 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

35. В.В. Стовбун, И.М. Фольтов, А.В. Архипенко. Совершенствование химических технологий на АЭС Украины и их влияние на безопасность, надежность и эффективность эксплуатации оборудования АЭС //Сб. науч. тр. СНИЯЭ и П. Севастополь, 2007, в. 21, с. 80-85.

36. В.Ф. Тяпков, Р.Б. Шарафутдинов. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС // Вестник Госатомнадзора России. 2003, №4, с. 8-20.

37. Б.А. Гусев, В.М. Красноперов, И.В. Мирошниченко, И.С. Орленков. Оценка коррозионного состояния первого контура АЭС с ВВЭР // Материалы 4-й Международной науднотехнической конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР», 23-25 мая 2005 г. Подольск. ФГУП ОКБ «Гидропресс», 2005.

38. ГНД 95.1.06.02.001-07. Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Технические требования. Способы обеспечения качества. Украина.

39. А.М. Абдуллаев, В.З. Байдуллин. Основные результаты внедрения опытных ТВС компании «Вестингауз» на блоке №3 Южно-Украинской АЭС //Сб. науч. тр. СНИЯЭ и П. Севастополь, 2007, в. 21.

40. Маерши Г.И., Кобылянки Г.П., Шамарди В. Очагова коррозии циркониевы сплаво в водяны теплоносителя ядерны реакторо // Треть Межотраслева конференци п реакторном материаловедению. Димитровград, 27-30 октября, 1992. Т. 1. Димитровград, 1994. С. 270-276

41. Усовершенствовани тепловыделяющи сборо / Состави Проселко В.Н. // Атомна техник з рубежом. 1986. № 5.

42. Родченко Б.С. Радиационны рост циркония // Атомная техника за рубежом. 1985. № 3. С. 8.

43. Р.К. Мелехов, В.І. Похмурський. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання. Властивості. Деградація. Київ: «Наукова думка», 2003

44. Крицкий В.Г., Доильницына В.В., Березина И.Г. Моделирование коррозии циркониевых сплавов в теплоносителях АЭС. V Межотрасл.конф., Димитровград, 1997.

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17-65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 78 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |

45. Крицкий В.Г., Доильницына В.В., Петрик Н.Г., Березина И.Г. Влияние водно-химических режимов и параметров эксплуатации на коррозию оболочек и надежность твэлов легководных реакторов. IV Межотрасл.конф., Димитровград, 1995.

46. Охорона здоров'я та праці. особливі регіональні умови. Южно-українська АЕС http://archive.energoatom.kiev.ua/ua/actvts/labour_protection/43668-ohorona_zdorovya_ta_pratc_osobliv_regonaln_umovi_yujnoukranska_aes/

47. https://www.sunpp.mk.ua/sites/default/files/documents/sunpp_hsb-ua.pdf

48. https://www.sunpp.mk.ua/ru/safety/radiation_safety

49. «Загальні положення безпеки атомних станцій» НП 306.2.141-2008;

50. https://www.sunpp.mk.ua/ru/safety/nuclear_safety

51. ДСТУ ОHSAS 18001:2010 «Система управління гігієною та безпекою праці».

52. ДСТУ ISO 14001:2015 «Сертифікація систем екологічного управління»

53. https://www.sunpp.mk.ua/ru/safety/ecolog_safety

| | | | | | | |
|-----|------|-------|---------|------|--|------|
| | | | | | НУЦЗУ.2.17–65 СХ та ХТ РПЗ – 01 | Лист |
| | | | | | | 79 |
| Изм | Лист | Подп. | № докум | Дата | | |