

PASIVACE PRIMÁRNÍHO OKRUHU 3. BLOKU JE MOCHOVCE V PRŮBĚHU HORKÝCH HYDROZKOUŠEK

PASSIVATION OF INTERNAL SURFACE OF REACTOR COOLANT SYSTEM OF NPP MOCHOVCE UNIT 3 AT HOT FUNCTIONAL TESTS

Martin Kronďák ^{a)}, Pavel Kůs ^{b)}, Martin Skala ^{b)}, Alena Kobzová ^{a)}, Petr Brabec ^{a)}, Patricie Halodová ^{b)}, Zbyněk Veselka ^{a)}, Janka Mihóková ^{c)} a Štefan Tkáč ^{c)}

^{a)} ÚJV Řež, a. s.

^{b)} Centrum výzkumu Řež, s. r. o.

^{c)} Slovenské elektrárne, a. s.

Abstrakt

Účelem pasivace povrchů zařízení I.O je vytvoření oxidické korozní vrstvy ochranného charakteru, která má za následek snížení rychlosti koroze konstrukčních materiálů I.O a snížení rychlosti a množství korozních produktů uvolňovaných do chladiva, což ve svém důsledku vede ke snížení množství materiálu aktivujícího se v aktivní zóně reaktoru a podílejícího se na formování radiačních polí v okolí zařízení I.O.

Příspěvek stručně popisuje provedení pasivace vnitřních povrchů I.O. v průběhu horkých hydrozkoušek 3. bloku JE Mochovce a hodnocení vzniklé vrstvy.

Abstract

The goal of a passivation of internal surface of reactor coolant system is to create an oxidic corrosion layer. The layer protects the surface and decreases construction materials corrosion rate and thus decreases release of corrosion products into reactor coolant. As a consequence, an amount of activated corrosion products in the reactor core is lower as well as radiation fields around reactor coolant system components.

The proceeding briefly describes hot functional tests performance of reactor coolant system inner surface of NPP Mochovce Unit 3 together with an evaluation of final layer.

Úvod

Za první kontakt konstrukčního materiálu primárního okruhu nové jaderné elektrárny s vodním prostředím, jenž má vliv na tvorbu pasivační vrstvy a následně na korozní chování daných materiálů, lze považovat horké zkoušky (HZ) systému I.O., kdy dochází k ohřevu chladiva a zvýšení jeho teploty až na teplotu blízkou provozní.

Způsob provedení HZ, zejména aplikovaný chemický režim, udržování a stabilita technologických parametrů a samotné jejich trvání, má pak vliv na kvalitu vznikající pasivační vrstvy a následně korozní chování materiálů, tj. na procesy uvolňování korozních produktů do chladiva, jejich aktivaci a vznik radionuklidů. Toto vše pak v komplexu ovlivňuje budoucí intenzitu tvorby radiačních polí a radiační situaci v okolí komponent a zařízení I.O.

Vznik stabilní pasivační vrstvy na povrchu zařízení I.O. si vyžaduje, aby prostředí, ve kterém daná vrstva vzniká, bylo z chemického hlediska co možná nejbližší reálným provozním podmínkám, tj. alkalickému redukčnímu prostředí reaktorů VVER. Pouze tak je možné předejít situaci, kdy bude při přechodu k normálnímu provozu bloku docházet k nežádoucím transformacím pasivační vrstvy a možné ztrátě jejích pasivačních vlastností. Z tohoto hlediska je pak nutné vybírat i vhodný chemický režim.

Hydrotermální ochranná vrstva na povrchu materiálů je zpravidla tvořena dvěma podvrstvami, které se liší původem vzniku, chemickým a fázovým složením, morfologií a pasivačními vlastnostmi, a jsou označovány jako vnitřní a vnější oxidická vrstva.

Vnitřní oxidická vrstva vzniká v důsledku koroze základního materiálu. Její vznik je determinován rychlostí difúze iontů (Fe, Ni, Cr aj.) v krystalické struktuře materiálu. Vnitřní vrstva je kompaktní, soudržná, pseudomorfně srostlá s mřížkou kovu a elektricky nevodivá. Má ochranné pasivační vlastnosti, tj. její přítomnost na povrchu materiálu snižuje rychlost koroze a rychlost uvolňování KP do chladiva. Její složení závisí na příslušných hydrotermálních podmínkách, je však tvořena především z oxidů se spinelovou strukturou a ve vztahu k základnímu materiálu je obohacena o Cr. Poměr hlavních konstituentů Fe:Cr:Ni je povětšinou v rozmezí 5:5:1 až 10:10:1. Typickými složkami v podmínkách tlakovodních reaktorů jsou např. FeCr_2O_4 , Fe_2CrO_4 , FeCrNiO_4 apod.

Vnější oxidická vrstva vzniká rekrystalizací (přesrážením) z vodné fáze. Rychlost jejího vzniku je determinována rozpustností jejích složek v chladivu a intenzitou procesů přenosu hmoty. Vrstva je hrubě krystalická, méně přilnutá a soudržná. Vrstva je ve vztahu k základnímu materiálu obohacena zejména o Fe. Typickou vnější vrstvou v podmínkách tlakovodních reaktorů je magnetit Fe_3O_4 .

Průběh horkých zkoušek z pohledu chemického režimu

I. podetapa – Plnění I.O – je zaměřena na zkoušky pohonů HRK a zkoušky těsnosti I.O. za studena při tlaku 0,5 MPa. Voda, která se používala pro naplnění havarijních nádrží, nádrže čistého kondenzátu (NČK) v nádržích 3KDD10,50BB001 splňovala veškeré předepsané parametry. Podetapa byla zahájena dne 5. 1. 2019. Dochází během ní k náhřevu reaktoru na 40-60 °C s kontinuální vodovýměnou a připojením obou větví čistící stanice ŠOV-1 a katexového filtru ŠOV-2 důležitých pro záchyt korozních produktů.

II. podetapa – Náhřev primárního okruhu – byla rozdělena do dvou částí, kvůli nápravě vyjevených netěsností. První část byla zahájena dne 5. 1. 2019 a druhá 8. 2. 2019.

III. podetapa – Dočišťování reaktoru – probíhala od 12. 2. do 21. 2. 2019. V podetapě byly zapojené filtry ŠOV-1 a ŠOV-2 (pouze katex) a kontinuálně se dávkoval hydrazín pro snížení koncentrace kyslíku v I.O., současně probíhalo termické odplynění. 16. 2. 2019 došlo k odpojení ŠOV-1 a ŠOV-2 a v provozu zůstal pouze směsný filtr 3KBF51BJ001. 17. 2. 2019 bylo zahájeno dávkování KOH do I.O.

IV. podetapa – Pasivace vnitřních povrchů začala 21. 2. 2019, kdy byl ustálen tlak na 12,6 MPa a teplota byla 260 °C. Hodnota vysokoteplotního pH byla udržována pomocí konstantního dávkování KOH do I.O. Řízení chemického režimu bylo realizováno připojováním směsného filtru 3KBF51BJ001 stanice ŠOV-1. Aby nedocházelo k odplynění vznikajícího vodíku na površích I.O., bylo omezeno odplynění chladiva. 6. 3. 2019 byla oficiálně ukončena pasivace vnitřních povrchů. Následovalo nasycení filtru 3KBF50BJ001 do draselné formy. Podetapa byla ukončena 7. 3. 2019.

V. podetapa – Dochlazení reaktoru – následovala od 7. 3. 2019 do 15. 3. 2019 a po celou dobu této podetapy byl udržovaný bezkyslíkový režim.

Monitorování chemického režimu

V rámci horkých zkoušek byly prováděny odběry vzorků. Vzorky pro chemickou analýzu byly odebírány za dochlazovačem 3KBF10BC002. Veškeré chemické analýzy byly prováděny chemickou službou EMO a byly měřeny následující chemicko-fyzikální parametry: vodivost, pH, propustnost, celkové železo, hydrazín, amoniak, kyslík, vodík, draslík, sodík, chloridy a TOC.

Jako hlavní korozní produkt bylo sledováno železo (ICP – MS) v I.O. Bylo sledováno ve třech formách – rozpuštěné, nerozpuštěné a celkové. Během IV. podetapy došlo k velmi nepatrnému navýšení Fe v I.O. Rozpuštěné železo se pohybovalo v rozmezí 0,1 – 17 $\mu\text{g/l}$. Celkové železo se pohybovalo v rozmezí 1–3 $\mu\text{g/l}$. Během zvyšování teploty ze 150 °C na cca 190 °C došlo k navýšení na max. 0,1 mg/l .

Monitorování vzniklé pasivační vrstvy

Hodnocení pomocí replik

Odběr replik povrchů přístupných částí primárního okruhu byl proveden pomocí silikonových otisků pro posouzení stavu povrchů po horké zkoušce bloku. Laboratorní hodnocení otisků bylo zaměřeno na analýzu extrahovaných částic z pasivovaných povrchů a celkovou charakteristiku replikovaného reliéfu.

Repliky byly v laboratoři podrobeny vizuální a mikroskopické kontrole. Povrchy vybraných vzorků byly dokumentovány stereomikroskopem a skenovacím elektronovým mikroskopem v režimu zpětně odražených elektronů a sekundárních elektronů. Částice zalité v replikách byly v SEM podrobeny analýze chemického složení pomocí energiově disperzního spektrometru.

Při vizuální kontrole vzorků byly pozorovány především otisky stop po obrábění replikovaných povrchů. Pouze řídky byly pozorovány částice kovového vzhledu fixované v povrchu replik. Vizuálně ani ve stereomikroskopu nebyly pozorovány stopy po extrakci oxidické vrstvy z pasivovaných povrchů, což potvrzuje velmi pevnou pasivační vrstvu a je indikátorem úspěšně provedené pasivace.

Destruktivní hodnocení extrahovaných vzorků impulzního potrubí

Pro laboratorní analýzu vytvořené pasivační vrstvy byly vyjmuty části impulzního potrubí, dočasně umístěného při HZ v aktivní zóně reaktoru. Použitý materiál impulzního potrubí je shodný se základním konstrukčním materiálem I.O. (ocel značky 08Ch18N10T). Vzorky byly vyjmuty ze dvou míst reaktorové šachty. Kvalita korozní pasivační vrstvy, která vznikla na vnějších površích impulzního potrubí, byla sledována a hodnocena komplexním souborem analytických metod:

- skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s EDS,
- skenovací elektronová mikroskopie s fokusovaným iontovým svazkem (SEM-FIB) s EDS a EBSD,
- transmisní elektronová mikroskopie (TEM) s EDS,
- Ramanova mikroskopie (633 nm a 532 nm),
- ESCA.

Pozorování v SEM v režimu SE ukazuje na povrchu trubek přítomnost souvislé tenké vrstvy, která kopíruje původní reliéf trubky včetně nerovností. Na tuto vrstvu nasedají zrna, která jsou omezena vlastními krystalovými tvary, které byly určeny jako magnetit. Při dokumentaci povrchu vzorků byly odhaleny nerovnosti povrchu trubek v podobě důlků, vrypů a rýh. Bylo potvrzeno, že souvislá oxidická vrstva se tvoří i v místech těchto povrchových vad.

Pro umožnění studia pasivační vrstvy v příčném řezu byly prostřednictvím techniky FIB-SEM připraveny vzorky ve formě tenké lamely pro analýzu EBSD. Ze snímků řezu kolmého k původnímu povrchu vzorku je vidět, že pasivační vrstva je komplexní, tvořena dvěma druhy oxidů. Tloušťka této komplexní vrstvy je kolísavá, průměrně se pohybuje mezi 1–2 μm . Vrstva souvisle pokrývá povrch oceli, na žádném z obou analyzovaných vzorků nebyl pozorován kov přímo exponovaný na povrchu. Hranice vnitřní oxidické vrstvy se základním materiálem je zvlněná. Spodní (vnitřní) oxidická vrstva vznikající topotaktickou přeměnou povrchu oceli částečně kopíruje původní reliéf povrchu oceli daný finálním mechanickým opracováním hodnocené komponenty. Oxidická fáze vnitřní vrstvy zaplňuje drobné nerovnosti ocelového povrchu. Hranice spodní vrstvy s vnější oxidickou vrstvou je tak rovná a velmi pravidelná. Vrchní oxidická vrstva je tvořena nárůsty krystalů, na vnějším povrchu omezených dokonale rovnými plochami.

Analýza pomocí TEM potvrzuje kompaktní charakter oxidické vrstvy, která nasedá na základní materiál. Spodní vrstva je tvořena nanokrystalky strukturně odpovídajícími Fe-Cr-Ni spinelidu v amorfni matrici, vrchní vrstva je tvořena jednotlivými krystaly magnetitu Fe_3O_4 .

Ramanova mikroskopie při obou vlnových délkách potvrzuje výskyt spinelové struktury Fe_3O_4 , výskyt grafitického uhlíku, coby nečistoty na povrchu, a výskyt spinelové struktury MxFe_yO_4 případně FeCr_2O_4 .

Výsledky Ramanovy spektrometrie byly potvrzeny i analýzou pomocí ESCA, kdy i pomocí XPS stanoven uhlík, který byl přítomen na površích dodaných vzorků. S postupem délky odprašování jeho koncentrace klesala. Z výsledků lze usuzovat, že přítomnost uhlíku je ve formě nečistot. Naopak, s postupem délky odprašování narůstal obsah železa – chromu – niklu, což ukazuje na přítomnost spinelidů.

Závěry

V průběhu pasivace povrchů 3. bloku elektrárny Mochovce plánovaně vznikla na vnitřních površích pasivační (též korozní) vrstva, jež se skládala ze dvou podvrstev. První z nich vznikla difúzními procesy ze základního materiálu a je obohacena o prvky chromu a niklu, které mají ochranný (pasivační) charakter. Druhá vrstva byla složena převážně ze spinelidu magnetitu – Fe_3O_4 . Tato druhá vrstva vznikla rekrystalizací z vodního roztoku. Obě tyto vrstvy se od sebe odlišují charakterem, složením a v neposlední řadě morfologií. Tato struktura pasivační vrstvy odpovídá požadovanému stavu.

Závěrem lze říci, že IV. podetapa horkých hydrozkoušek – pasivace povrchů primárního okruhu 3. bloku elektrárny Mochovce proběhla úspěšně a splnila svůj účel. Během 13 dní, kdy povrch byl v kontaktu s vodou při parametrech blízkých ($260\text{ }^\circ\text{C}$ a $12,2\text{ MPa}$), byly udrženy podmínky pro tvorbu pasivační vrstvy. Drobné odchylky od doporučených chemických parametrů, ke kterým v průběhu pasivace došlo, byly včas korigovány a neměly vliv na výslednou vrstvu, což bylo potvrzeno analýzami této vzniklé vrstvy několika nezávislými metodami. Lze očekávat, že v budoucnu bude takto vytvořená vrstva chránit základní materiál a bude pozitivně ovlivňovat intenzitu tvorby radiačních polí a radiační situaci v okolí komponent a zařízení I.O.