

НИИАР-15(746)

А.Н.Кириллович, Ю.И.Нимонов, А.С.Бирюков,
В.П.Кузрянов, А.А. Маершин, П.М.Ледовских

**МЕТОДИКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ
В ТВЭЛАХ И ОБОЛОЧКАХ ТВЭЛОВ**

Препринт

Москва-ЦНИИатоминформ-1988

УДК 621.039.546:543.51

МЕТОДИКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ТВЭЛАХ И ОБОЛОЧКАХ ТВЭЛОВ: Препринт.
НИИАР-15(746)/ А.П.Кириллович, Ю.И.Пимонов, А.С.Биряков,
В.Н.Куприянов, А.А.Маершин, Н.М.Ледовских.- М.:ЦНИИАтом-
информ, 1988. - 10 с.

Разработана методика масс-спектрометрического измерения содержания влаги в твэлах в интервале $2 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ г. Относительное среднеквадратическое отклонение 0,13. Изучен характер выделения влаги из оксидного уранового топлива в диапазоне температур 20-700 °С. Установлено, что примерно 80 % влаги удаляется из топлива при 300 °С. Измерено содержание влаги в твэлах с гранулированным урановым оксидным топливом. Показана зависимость содержания влаги в твэлах от режимов горячей вакуумной сушки. Методика позволяет оптимизировать технологию изготовления твэлов для снижения в них содержания влаги.

Рис.3, табл.2, список лит.- 4 назв..

Научный редактор - канд.техн.наук П.Т.Породнов

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике (ЦНИИАтоминформ), 1988

А.П.Кириллович, Ю.И.Пимонов,
А.С.Бирюков, В.Н.Куприянов,
А.А.Маершин, Н.М.Ледовских

НИИАР-15(746)
УДК 621.039.546:543.51

Методика масс-спектрометрического определения
содержания влаги в твэлах и оболочках твэлов

Разработана методика масс-спектрометрического измерения содержания влаги в твэлах и оболочках твэлов с нижним отражателем в интервале $2 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ г. Приведены экспериментальные данные по изменению содержания влаги в твэлах в зависимости от режимов горячей вакуумной сушки оболочек твэлов.

Препринт, 1988

A.P.Kirillovich, Yu.I.Pimonov,
A.S.Biryukov, V.N.Kupriyanov,
A.A. Mayorshin, N.M.Ledovskikh

RIAR- 15(746)
UDC 621.039.546:543.51

Mass-Spectrometric Methods for Moisture Determination
in Fuel Pins and Fuel Pin Claddings

Methods of mass-spectrometric determination of moisture content over a range of $2 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ g in fuel pins and fuel pin claddings with bottom blanket are developed. Experimental data on the change of moisture content in fuel pins according to the conditions of hot vacuum drying of claddings are presented.

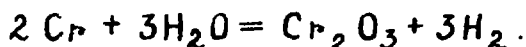
Preprint, 1988



Центральный научно-исследовательский
институт информации и технико-
экономических исследований по атомной
науке и технике (ЦНИИатоминформ), 1988

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием ядерных реакторов на быстрых нейтронах на первый план выдвигают задачу повышения работоспособности твэлов, разгерметизация которых, как показал опыт эксплуатации, происходит в основном в результате коррозии оболочки со стороны топлива. Анализ опубликованных работ, посвященных изучению механизмов коррозии оболочек твэлов, показал, что одним из источников коррозии является влага в твэле [1]. При наличии паров воды агрессивность примесных элементов (например, хлор, фтор), массовое содержание которых может достигать в топливе тысячных долей процента, а также продуктов деления (цезий) значительно возрастает. Влага, выделяясь из топлива на ранней стадии облучения, может взаимодействовать с компонентами оболочки [2]:



С учетом данных по парциальному давлению в твэле водорода, цезия и кислорода возможно также образование по реакции $2\text{Cs} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CsOH}$ гидроксида цезия, который обладает высокой химической активностью по отношению к нержавеющей стали [3]. Следовательно, наличие в твэлах водорода и влаги является существенным фактором, ограничивающим их работоспособность.

Потенциальные источники попадания влаги в твэл — топливо и его конструкционные элементы: таблетки зон воспроизводства и оболочка твэла. Причем о содержании влаги в топливе имеются надежные экспериментальные данные [4], а сведения о содержании влаги в твэле отсутствуют. Таким об-

разом, задачи измерения содержания влаги и исследования, направленные на его снижение в твэлах, актуальны и необходимы.

Цель настоящей работы – разработка методики измерения влаги в твэлах и оболочках твэлов.

2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАГИ В ТВЭЛАХ

Для решения поставленной задачи был применен метод изотопного разбавления, основанный на использовании известного содержания меченого индикатора (D_2O), отличающегося от исследуемого элемента изотопным составом. Измерение проводили по изменению изотопного состава индикатора, обусловленному наличием исследуемого элемента в пробе. Достоинством метода является то, что для количественного определения влаги не требуется ее полного выделения из анализируемого объекта.

При разработке методики необходимо было выполнить следующие условия:

1) учесть, что парциальное давление паров H_2O и D_2O в ионном источнике по ряду причин может не соответствовать парциальному давлению тех же компонентов в пробе вследствие: эффекта фракционирования молекул газа при прохождении капилляра, изменения условий вывода легких и тяжелых компонентов пробы в поле фокусирующего магнита и т.д.;

2) определить условия, при которых состав пробы при ее транспортировке по трубопроводам от точки пробоотбора до детектора не изменяется;

3) определить режимы, обеспечивающие полноту обмена внесенной метки D_2O с находящейся в твэле влагой;

4) учесть изменения интенсивностей пиков H_2O , HDO , D_2O , возникающие в результате взаимодействия указанных молекул в ионном источнике под действием электронной бомбардировки, и получить расчетную формулу.

Измерения проводили на масс-спектретре МИ-1201, дополнительно оборудованном системой подготовки, отбора и транспортировки пробы в ионный источник. Принципиальная схема приставки показана на рис.1. Основными элементами ее являются устройство прокола твэлов, ампулоломатели, блоки напуска и измерения температуры. Все элементы системы нагревали до температуры $T = (110 \pm 10)^\circ\text{C}$, а прокольное устройство - до $(300 \pm 5)^\circ\text{C}$.

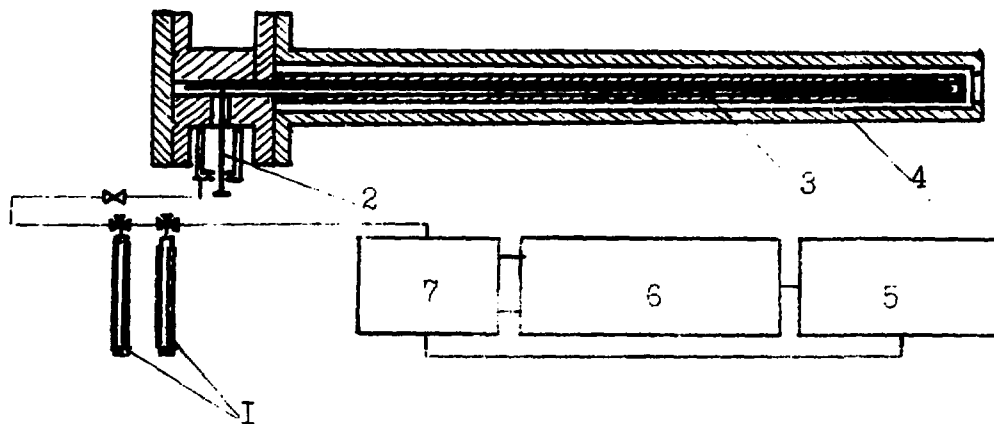
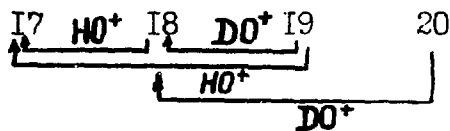


Рис.1. Схема приставки к масс-спектретру для определения содержания влаги в твэлах: I - ампулоломатели; 2 - игла; 3 - твэл; 4 - устройство прокола; 5 - масс-спектретр; 6 - блок измерения температуры; 7 - блок напуска

В результате диссоциации молекул легкой и тяжелой воды в ионном источнике образуются ионы с массовыми числами 17, 18, 19, 20:



Как видно, на пик, соответствующий H_2O , дополнительно накладывается пик DO^+ от диссоциации молекул D_2O и HDO . В то же время пики с массовыми числами 18, 19, 20 теряют часть своей интенсивности за счет выхода ионов HO^+ и DO^+

Для учета всех этих наложений проводили эксперименты по определению вклада ионов HO^+ и DO^+ в интенсивность соответствующих пиков. В измерениях использовали H_2O (ГОСТ 6709-72) и D_2O с массовым содержанием 99,8 %.

Коэффициенты выхода ионов HO^+ и DO^+ при выбранных режимах работы источника в пределах погрешности измерений одинаковы. Используя схему диссоциации H_2O и пренебрегая содержанием D_2O в природной воде, получаем формулу для расчета массы H_2O по масс-спектру:

$$m = m_M \frac{\frac{b_2}{a_2} - \frac{b_3}{a_3}}{\frac{b_3}{a_3} + \frac{b_2 b_3}{a_2 a_3}} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1}, \quad (I)$$

где m - масса влаги в твале, мг;

m_M - масса внесенной метки, мг;

$b_2 = (k+1)h_{20}^2 + 0,5(k+1)h_{19}^2$, $a_2 = (k+1)h_{18}^2 + 0,5h_{19}^2 - kh_{20}^2$ - массовое содержание D_2O и H_2O в метке;

$b_3 = (k+1)h_{20}^3 + 0,5(k+1)h_{19}^3$, $a_3 = (k+1)h_{18}^3 + 0,5h_{19}^3 - kh_{20}^3$ - массовое содержание D_2O и H_2O в пробе;

h_{18}^2 , h_{19}^2 , h_{20}^2 и h_{18}^3 , h_{19}^3 , h_{20}^3 - высоты пиков, соответствующие массовым числам 18, 19, 20 в метке и пробе соответственно, мм;

k - значение отношений $\frac{\text{HO}^+}{\text{H}_2\text{O}^+}$, $\frac{\text{DO}^+}{\text{D}_2\text{O}^+}$, $\frac{\text{HO}^+ + \text{DO}^+}{\text{HDO}}$;

μ_1, μ_2 - молекулярная масса H_2O и D_2O .

Справедливость формулы (I) подтверждена анализом поверочных смесей H_2O и D_2O .

2.1. Калибровка установки и оценка погрешности измерений

Для учета эффекта фракционирования пробы, определения условий, при которых состав ее в процессе транспортировки от точки пробоотбора до ионного источника не изменяется, была проведена калибровка установки. При этом использовали

смеси H_2O и D_2O , приготовленные весовым методом с погрешностью, не превышающей 0,01 %.

Ампулу со смесью помещали в ампулоломатель, который вакуумировали и проверяли на герметичность. Ампулоломатель заполняли гелием и выдерживали 1 ч при температуре $110^\circ C$. После этого напускали гелий из ампулоломателя в масс-спектрометр и записывали фон H_2O , HDO и D_2O . Затем ампулу раздавливали, смесь выдерживали 1 ч и проводили напуск смеси, записывая масс-спектр. На рис. 2 показан характер изменения состава смеси в зависимости от напуска (порядковые номера). При первых четырех напусках получен искаженный состав поверочной смеси (идет промывка установки анализируемой смесью). При последующих напусках в пределах погрешности определения получен состав, соответствующий составу поверочной смеси.

Результаты измерения поверочных смесей H_2O и D_2O приведены в табл. I. Случайный характер отклонений средних значений результатов анализа от состава поверочной смеси показывает, что учитываемая систематическая погрешность отсутствует.

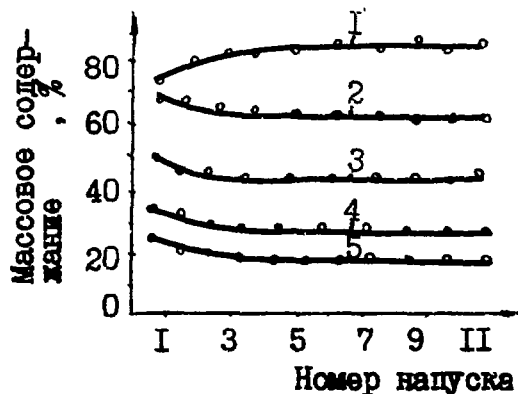


Рис. 2. Изменение состава смеси в процессе анализа: 1-5 — содержание H_2O 79,4; 63,5; 50,9; 30,5 и 20,74 % соответственно

Для вычисления среднеквадратического отклонения метода были проведены измерения смесей с массой H_2O 0,25; 1,27; 2,00 и 3,75 мг, что соответствует массовому содержанию влаги в твале $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ % при загрузке гранулированно-

Таблица I

Результаты измерения поверочных смесей H_2O и D_2O

Смесь	Массовое содержание в поверочной смеси, %		Массовое содержание H_2O в поверочной смеси, измеренное на масс-спектрометре, %
	H_2O	D_2O	
I	50,90	49,10	48,8
2	63,50	36,50	64,1
3	79,40	20,60	78,2
4	20,74	79,26	22,2
5	30,51	69,49	31,3
6	5,39	94,61	5,2

го диоксида урана (топлива) около 90 г. Зависимость средне-квадратического отклонения от содержания H_2O аппроксимируется уравнением $Sr = \exp[-(2,198+0,0543m)]$.

2.2. Проверка полноты изотопного разбавления.Методика измерений

Полноту изотопного разбавления проверяли двумя способами: 1) увеличением времени выдержки твэла с разрушенной меткой при температуре $300^\circ C$; 2) полным извлечением влаги из топлива с внесенной в него меткой D_2O .

В первом случае твэл находился в устройстве прокола 72 ч, через запланированные промежутки времени пробу отбирали и проводили анализ состава газовой фазы. Как показали измерения, в пределах погрешности состав пробы за это время не изменился.

Во втором случае навеску топлива с внесенной меткой D_2O помещали в стеклянную ампулу, которую запаивали и выдерживали 5 ч при температуре $250^\circ C$. Затем ампулу разрушали и пробу помещали в лодочку реактора-испарителя масс-спектро-

метра МИ-1201. Лодочку с топливом нагревали до 700 °С и записывали масс-спектр H_2 , H_2O , HDO , D_2O . Характер выделения из топлива H_2O и HDO одинаков (рис.3), что свидетельствует о полном изотопном разбавлении. Примерно 80 % влаги, имеющейся в топливе, выделяется при температуре 300 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к частичному, а затем и к полному взаимодействию влаги с топливом.

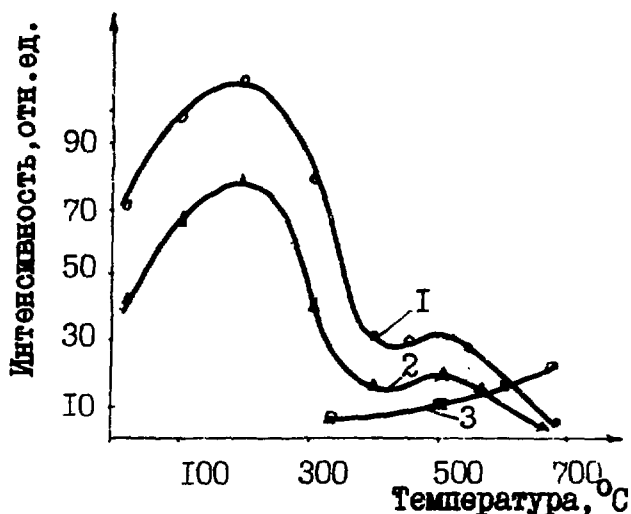


Рис.3. Характер выделения H_2O и HDO из топлива в зависимости от температуры: 1 - H_2O ; 2 - HDO ; 3 - H_2

Метки готовили из тяжелой воды с массовым содержанием 99,8 %. Для определения замещения тяжелой воды легкой в процессе изготовления меток определяли содержание H_2O в D_2O в зависимости от времени приготовления метки. Содержание H_2O в D_2O в первоначальный момент сильно зависит от времени контакта метки с атмосферой (рис.4). Поскольку время изготовления метки не более 5 мин, максимальное содержание H_2O в метке не превышает 7 %. Для исключения систематической погрешности определения содержания H_2O в D_2O одновременно с меткой, которую помещали в твэл, изготавливали мет-

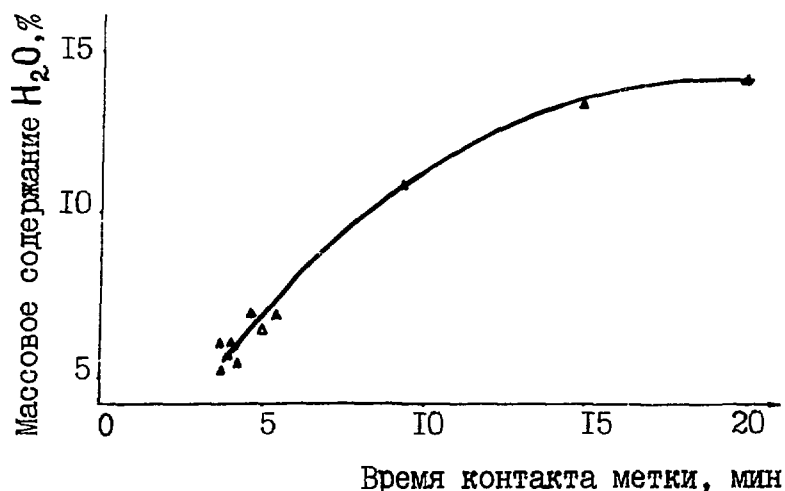


Рис.4. Зависимость содержания H_2O от времени контакта метки с атмосферой

ку-свидетель, анализ которой проводился до анализа твэла с соответствующей меткой.

4. ВЫВОДЫ

1. Проведены методические исследования масс-спектрометрического определения содержания влаги в оболочках твэлов. Диапазон измерения содержания влаги $2 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ г, относительное среднеквадратическое отклонение составляет 0,13-0,05.

2. Изучен характер выделения влаги из гранулированного оксидного уранового топлива в зависимости от температуры. Показано, что около 80 % содержания влаги в топливе удаляется из него при нагреве до $300^\circ C$.

3. Показано влияние режимов горячей вакуумной сушки оболочек твэлов на содержание влаги в твэле.

4. Разработанная методика измерения содержания влаги может быть использована при отработке технологии изготовления твэлов и выборочном контроле содержания влаги в твэлах при их серийном производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов Е.Ф., Шамардин В.К., Кржков Ф.Н. Конструкционные материалы быстрых реакторов. Коррозия материалов оболочек твэлов в результате физико-химического взаимодействия с оксидным топливом: Обзор. Димитровград: НИИАР, 1984.- 96 с.
2. Thümmler F., Kleykamp H., Hofmann P. Der Einfluss chemischer Faktoren auf das Bestrahlungsverhalten von Oxidbrennstoff.- J. Nucl. Mat., 1979, v.81, p.215-230.
3. Götzmann O., Johnson C., Darrell F. Attack of stainless steel by liquid and vaporized cesium hydroxide.- J.Nucl. Mat., 1978, v.74, p.68-75.
4. Schaefer E.D., Hibbits J.D. Determination of moisture on thorium dioxide by a coulometric electrolytic measurement with electronic integration.- Talanta, 1968, v.15, N 1, p.129-132.

Рукопись поступила в ОПИНТИ
30.06.87, обработана 30.12.87.
Окончательно подготовлена
авторами 28.03.88.

Анатолий Павлович Кириллович
Юрий Иванович Пимонов
Анатолий Сергеевич Бирюков
Владимир Николаевич Куприянов
Александр Андреевич Маерлин
Николай Михайлович Ледовских

МЕТОДИКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ТВЭЛАХ И ОБОЛОЧКАХ ТВЭЛОВ

Редактор Ю.В.Волкова

Корректор Л.Н.Кривошеева

Подписано в печать 17.05.88. Т-12713. Формат 60x90 1/16.

Печать офсетная. Печ.л. 1. Уч.-изд.л. 0,7. Тираж 200 экз.

Зак.тип. № 1793.

Цена 11 коп.

Индекс 3622.

Отпечатано в Научно-исследовательском институте
атомных реакторов им. В.И.Ленина
433510, Дзержинск-10, НИИАР

Для заметок

НАСТОЯЩЕЕ ИЗДАНИЕ ЯВЛЯЕТСЯ самостоятельной, не всегда дублирующей в последствии в других изданиях ПУБЛИКАЦИЕЙ отдельных оригинальных научных трудов, на которую можно ссылаться в других публикациях, указывая при этом авторов, наименование, порядковый номер (НИИАР- ...), год и место издания.

ИЗДАЕТСЯ с целью более быстрой или более полной информации по сериям:

1. Ядерные реакторы
2. Методика и техника облучения
3. Радиационное материаловедение
4. Радиохимия
5. Ядерная физика
6. Вычислительная техника и электроника
7. Вычислительная математика и программирование
8. Информатика и управление

ПЕЧАТАЕТСЯ тиражом 180-200 экз.

РАССЫЛАЕТСЯ в научные организации, научно-технические библиотеки и отдельным лицам в соответствии с установленным порядком.

Г. 01.

Индекс 3622

МЕТОДИКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ТВЭЛАХ И ОБОЛОЧКАХ ТВЭЛОВ

Препринт. НИИАР-15(746). 1988, 1-10.