

Т а б л и ц а 5. Величина \mathcal{K}_1
для энергоблоков рассматриваемого типа, %

Причина	ВВЭР-1000	ВВЭР-440	РБМК-1000
1.1	0,65	0,92	0,70
1.2	4,38	0,59	
1.3	1,19	0,19	0,13
1.4	2,21	0,49	
1.5		0,18	0,16
1.6	0,19		0,22
1.7		0,14	
2.1	0,34	0,39	0,24
2.3	0,25	0,28	
2.4			0,12
2.6	0,19		
2.7	1,2	0,15	0,23
2.8	0,14		
2.9	0,38	0,16	0,13
2.10	0,34	0,15	
3.1	1,36	0,54	0,25
3.2	0,81	0,17	0,28
4	0,15	0,19	
5	0,23		

Комментируя результаты исследования, следует отметить, что благодаря большому числу рассмотренных энергоблоков и продолжительному анализируемому периоду их эксплуатации они являются представительными и могут быть использованы в качестве исходных данных для разработки экономически обоснованной программы технических мероприятий, направленных на повышение КИУМ как на стадии проектных разработок новых АЭС и их оборудования, так и при техническом обслуживании действующих энергоблоков. Выявление приоритетности в осуществлении указанных мероприятий является оптимизационной задачей, суть которой сводится к минимизации расходов при достижении максимального эффекта. При этом в качестве эффекта должно учитываться снижение ущерба от непланованной по причине простоя в неплановом ремонте

электроэнергии (ущерб определяется как произведение цены электроэнергии на ее недовыработку). Затраты же рассчитываются, исходя из учета необходимых материальных затрат на реализацию соответствующего технического решения, сроков выполнения работ, необходимости останова энергоблока для их проведения, условий и источников финансирования и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестаков Ю.М. Сравнение основных технико-экономических показателей российских и зарубежных АЭС. — В сб.: Экономика атомной отрасли. М., ЦНИИАтоминформ, 2001.
2. РДЭО 0077-97 Временные методические указания по расчету рабочей мощности энергоблоков атомных электростанций. М., 1997.

Поступила в Редакцию 28.01.02

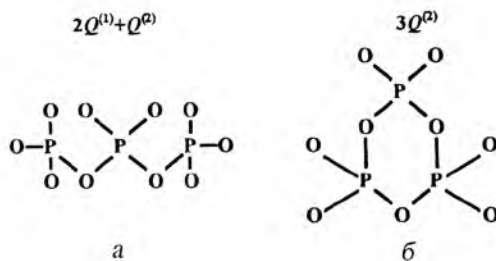
УДК 661.11.01

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ γ -ОБЛУЧЕННЫХ НАТРИЙАЛЮМО- И НАТРИЙБОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ЭПР

Вашман А.А., Самсонов В.Е., Демин А.В.
(ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)

Фосфатные стекла применяют в качестве матриц иммобилизации радионуклидов при отверждении жидких высокоактивных отходов [1]. Для выбора оптимальных режимов долговременной фиксации радионуклидов в фосфатных матрицах при захоронении отходов требуется всестороннее изучение физических и химических свойств фосфатных стекол. Важными характеристиками фосфатного стекла являются его строение и закономерности образования структурных единиц, зависящие от состава. В качестве структурных единиц фосфатного стекла принято рассматривать фосфоркислородные тетраэдры с различным числом мостиковых атомов кислорода у атома фосфора в PO_4 , обозначаемые символом $Q^{(n)}$, где n — число мостиковых атомов кислорода

($n = 0-4$). Например, три тетраэдра PO_4 могут образовывать либо линейную цепь, состоящую из одной серединной группы $Q^{(2)}$ и двух концевых групп $Q^{(1)}$, либо кольцевую структуру, состоящую из трех групп $Q^{(2)}$ [2], как это иллюстрируют схемы, представленные на рис. 1. Знание относительной концентрации групп $Q^{(n)}$ в фосфатном стекле позволяет описать его структуру и обсуждать зависимости состав—структура—свойство с позиций строения стекла. Для определения относительной концентрации структурных единиц $Q^{(n)}$ в фосфатных стеклах применяют метод ЯМР, поскольку химические сдвиги линий этих единиц различаются между собой для каждого n , что позволяет определить концентрацию $[Q^{(n)}]$, пропорциональную интенсивности соответствующих линий в спектре [3].



Р и с. 1. Схемы линейной и кольцевой структурных группировок, состоящих из двух структурных единиц $Q^{(1)}$ и одной структурной единицы $Q^{(2)}$ (а) и трех структурных единиц $Q^{(2)}$ (б)

Двухкомпонентное натрийфосфатное стекло химически неустойчиво, растворяется в воде и непригодно для иммобилизации высокоактивных отходов. Добавка к стеклообразующей системе $N_2O-P_2O_5$ оксидов Al_2O_3 или B_2O_3 увеличивает в большей или меньшей степени химическую устойчивость фосфатного стекла вследствие, как полагают, образования химических связей через атомы алюминия или бора между соседними линейными или кольцевыми фосфоркислородными структурами [4].

Данные ЯМР для стекла, образующегося в системе $x[Al_2O_3] - (1-x)[NaPO_3]$ при изменении x от 0 до 27,5 [5], указывают на присутствие только групп $Q^{(2)}$ независимо от концентрации, выраженной в мольных долях оксида. Последнее исключает возможность объяснения увеличения химической устойчивости натрийалюмофосфатного стекла с ростом концентрации оксида алюминия в стеклообразующей системе $Al_2O_3-NaPO_3$ с позиций строения такого стекла. При этом следует принять во внимание то обстоятельство, что группам $Q^{(2)}$ могут соответствовать как кольцевые структуры, не имеющие концевых групп $Q^{(1)}$, так и линейные с двумя концевыми группами. Однако при отношении концентрации $[Q^{(1)}]/[Q^{(2)}] \ll 1$ трудно надежно определить относительную концентрацию групп $Q^{(1)}$ по спектрам ЯМР натрийалюмофосфатного стекла вследствие сравнительно небольшого различия химических сдвигов структурных единиц $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$ и перекрывания соответствующих линий в таких спектрах. Вместе с тем можно полагать, что кольцевые фосфоркислородные структуры, не имеющие реакционноспособных концевых фосфоркислородных групп, будут обладать большей химической устойчивостью по сравнению с линейными цепями, имеющими такие группы.

Для определения влияния концентрации оксидов алюминия и бора в стеклообразующей системе $Na_2O-M_2O_3-P_2O_5$, где $M = Al$ или B , на образование кольцевых либо линейных фосфоркислородных структур можно воспользоваться данными ЭПР. При изучении методом ЭПР действия ионизирующего облучения на фосфатные стекла и фосфаты [6] установлено образование парамагнитных радиационных дефектов, которые отождествлены с анион-радикалами PO_3^{2-} и PO_4^{2-} , принадлежащими концевым $Q^{(1)}$ и серединным $Q^{(2)}$ структурным единицам соответственно. В спектрах ЭПР этих радикалов наблюдаются два дублета с расщеплением $\sim 0,0035$ Тл (радикалы PO_4^{2-}) и $\sim 0,075$ Тл (радикалы PO_3^{2-}), обусловленным сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов парамагнитных анион-радикалов с ядрами ^{31}P (спин 1/2). Отсутст-

вие перекрывания линий дублетов позволяет надежно определить их интенсивность, пропорциональную концентрации соответствующих анион-радикалов, и установить закономерность влияния концентрации оксидов алюминия или бора в стеклообразующей системе на относительную концентрацию срединных $Q^{(2)}$ и концевых $Q^{(1)}$ групп в γ -облученных натрийалюмо- и натрийборофосфатных стеклах.

В настоящей работе получены спектры ЭПР анион-радикалов PO_3^{2-} и PO_4^{2-} в γ -облученных фосфатных стеклах, образующихся в системе $x[M_2O_3]-(1-x)[NaPO_3]$, где $M = Al$ или B , определены параметры этих спектров и вычислена относительная концентрация кольцевых и линейных структурных групп в зависимости от отношения концентрации элементов M/P в натрийалюмо- и натрийборофосфатных стеклах.

Образцы фосфатных стекол массой 50 г синтезировали в корундовых тиглях при 1000 °С и времени выдержки расплава 1 ч. В качестве исходных реагентов использовали девятиводный нитрат алюминия, борную кислоту и метафосфат натрия квалификации ч.д.а. Полученные после выдержки расплавы стекол охлаждали естественным путем до комнатной температуры в атмосфере воздуха. Расчетные составы образцов фосфатных стекол представлены в таблице.

Состав фосфатных стекол, мольная доля оксида

Номер образца	N_2O	Al_2O_3	P_2O_5	Al/P	Номер образца	Na_2O	B_2O_3	P_2O_5	B/P
1A	0,477	0,05	0,477	0,1	1B	0,495	0,01	0,495	0,02
2A	0,45	0,1	0,45	0,22	2B	0,475	0,05	0,475	0,1
3A	0,425	0,15	0,425	0,35	3B	0,45	0,1	0,45	0,22
4A	0,4	0,2	0,4	0,49	4B	0,425	0,15	0,425	0,35
5A	0,375	0,25	0,375	0,67	5B	0,4	0,2	0,4	0,49
					6B	0,375	0,25	0,375	0,67

Стекла облучали посредством γ -источника ^{60}Co при комнатной температуре до дозы 10^7 Гр, при которой концентрация радиационных парамагнитных центров достигает насыщения и не зависит от дальнейшего увеличения дозы. В этом случае суммарная концентрация парамагнитных центров в облученном стекле составляла $\sim 0,0001$ молярной доли. Запись и обработку спектров ЭПР облученных стекол проводили на спектрометре EMX фирмы Bruker (Германия) по программе WIN-ESR.

На рис. 2 представлены типичные спектры ЭПР γ -облученных натрийалюмо- и натрийборофосфатных стекол. В этих спектрах наблюдаются два дублета с расщеплением 0,0035 и 0,075 Тл, обусловленные соответственно присутствием анион-радикалов PO_4^{2-} и PO_3^{2-} в облученном стекле. g -Фактор, вычисленный из условия $g = 0,72 \nu/H$, где ν — резонансная частота ЭПР (ГГц) и H — магнитное поле (0,1 Тл), соответствующие середине дублета, не зависит от отношений Al/P и B/P в стекле и составляет $2,016 \pm 0,002$ и $2,018 \pm 0,007$ для дублетов PO_4^{2-} и PO_3^{2-} соответственно. Ширина линий двух дублетов заметно различается, что может быть связано с разным спин-орбитальным взаимодействием в анион-радикалах PO_4^{2-} и PO_3^{2-} , определяющим скорость электронной спиновой релаксации и ширину линий дублетных спектров.

При изменении отношения Al/P или B/P в изученных стеклах отношение интенсивности линий дублетов PO_4^{2-}/PO_3^{2-} уменьшается с ростом отношения Al/P и не зависит от отношения B/P в стекле.

Можно полагать, что структурные группировки в натрийалюмо- и натрийборофосфатных стеклах, состав которых приведен в таблице, представлены только коль-

цевыми структурами, состоящими из трех структурных единиц $Q^{(2)}$, и линейными, состоящими из двух структурных единиц $Q^{(1)}$ и одной структурной единицы $Q^{(2)}$ (см. рис. 1). Тогда данные для относительной интенсивности линий ЭПР дублетов, соответствующих конечным и серединным фосфоркислородным группам, позволяют определить относительную концентрацию кольцевых и линейных структурных группировок в γ -облученных натрийалюмо- и натрийборофосфатных стеклах.

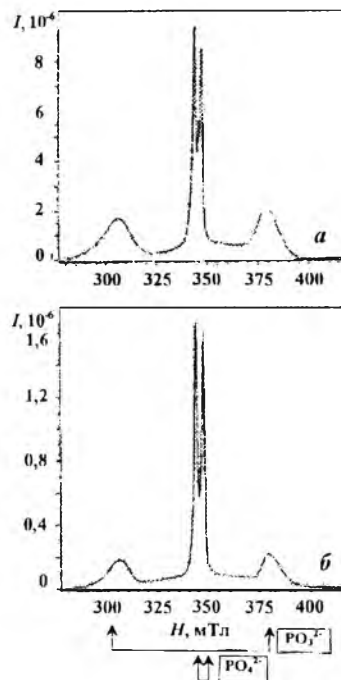
На рис. 3 представлена теоретическая зависимость концентрации кольцевых структурных группировок от отношения интенсивности дублетных спектров анион-радикалов PO_3^{2-}/PO_4^{2-} для модельного фосфатного стекла, в структуре которого присутствуют только кольцевые и линейные фосфоркислородные группировки, состоящие из трех тетраэдров PO_4 . Эта зависимость использована при определении концентрации кольцевых структурных группировок, состоящих из трех структурных единиц $Q^{(2)}$, на основании экспериментальных данных для отношения интенсивности дублетов в спектрах ЭПР анион-радикалов PO_3^{2-} и PO_4^{2-} при различных отношениях Al/P и B/P в образцах γ -облученных фосфатных стекол (см. таблицу). В натрийалюмофосфатном стекле с ростом отношения Al/P от 0,1 до 0,67 концентрация кольцевых структур увеличивается от 35 до 90%; тогда как в натрийборофосфатном стекле концентрация этих структур не зависит от отношения B/P и составляет 35%.

При увеличении отношения Al/P в натрийалюмофосфатных стеклах наблюдается уменьшение сверхтонкого расщепления (A) в обоих дублетах и независимость этого расщепления от отношения B/P в натрийборофосфатных стеклах. Изменение дублетного расщепления в зависимости от отношения Al/P удовлетворительно следует эмпирической зависимости

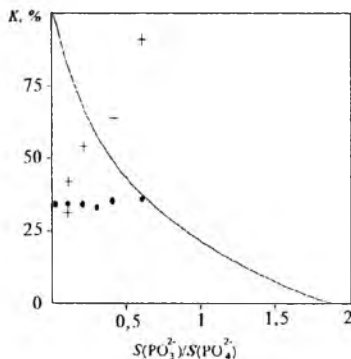
$$A = A_0 [1 - k(Al/P)], \quad (1)$$

где A_0 — дублетное расщепление при $Al/P \rightarrow 0$, равно $34,25 \cdot 10^{-4}$ Тл для дублета PO_4^{2-} и $760 \cdot 10^{-4}$ Тл для дублета PO_3^{2-} ; k — коэффициент, принимающий значение 0,1 или 0,2 для этих дублетов соответственно.

Симметричная форма линий дублетных спектров ЭПР позволяет считать, что дублетное расщепление обусловлено изотропной частью константы сверхтонкого взаимодействия A_i . В этом случае вероятность локализации неспаренного электрона на s -орбитали атома фосфора или спиновая плотность (ρ) этого электрона на фосфоре определяется отношением $\rho(s) = A_i/A_s$, где $A_s = 0,346$ Тл для ^{31}P [6]. Из этого условия и зависимости (1) следует, что с ростом отношения Al/P от 0 до 0,5 в γ -облученном натрийалюмофосфатном



Р и с. 2. Спектры ЭПР γ -облученных натрийалюмо- (а) и натрийборофосфатного стекла (б) при отношении Al/P и B/P $\sim 0,1$



Р и с. 3. Расчетная зависимость концентрации кольцевых структурных группировок (три структурные единицы $Q^{(2)}$) в фосфатном стекле (—) от отношения интенсивности двух дублетов $S(PO_3^{2-})/S(PO_4^{2-})$ и концентрация этих группировок в натрийалюмо- (x) и натрийборофосфатном стекле (●) в зависимости от отношения M/P (M = Al или B)

стекле спиновая плотность линейно уменьшается от 0,0094 до 0,0089 в анион-радикалах PO_4^{2-} и от 0,2088 до 0,1882 в анион-радикалах PO_3^{2-} .

Уменьшение спиновой плотности неспаренных электронов на всех атомах фосфора в γ -облученных натрийалюмофосфатных стеклах свидетельствует о присутствии сопряженных связей между всеми фосфоркислородными группировками, что соответствует известной модели Захарианесена, согласно которой структура стекла представляет собой непрерывную сетку с бесконечно большой элементарной ячейкой, не имеющей периодичности и симметрии. При этом анион-радикалы PO_3^{2-} и PO_4^{2-} не являются изолированными частицами и связаны с матрицей стекла.

Более высокая химическая устойчивость натрийалюмофосфатного стекла по сравнению с натрийборофосфатным с одинаковым отношением Al/P или B/P при отношении Na/P = 1, возможно, обусловлена большим числом кольцевых структурных группировок в единице объема первого стекла.

Авторы благодарят М.И. Федорову за приготовление образцов натрийборофосфатных стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта МНТЦ № 1369.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. Под ред. А.А. Вашмана и А.С. Полякова. М., ЦНИИАтоминформ, 1997. 170 с.
2. Feike M., Jager C., Spiess H. Connectivities of coordination polyhedra in phosphate glasses from ^{31}P double-quantum NMR spectroscopy. — *Non-Crystal. Solids*, 1998, v. 223, p. 200—206.
3. Losso P., Schnabel B., Jager C. e.a. ^{31}P NMR investigations of binary alkaline earth phosphate glasses of ultra phosphate composition. — *Ibid.*, 1992, v. 143, p. 265—273.
4. Лазерные фосфатные стекла. Под ред. М.Е. Жаботинского. М.: Наука, 1980. 352 с.
5. Brow R., Kirkpatrick R., Turner G. Local structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{NaPO}_3$: an NMR and XPR study. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, v.73[8], p. 2293—2300.
6. Эткин П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: МИР, 1970. 311 с.

Поступила в Редакцию 31.05.01

УДК 621.039

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕМЕНТАХ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС

Киселев А.С. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)

Обоснование безопасности АЭС при проектировании и продлении их ресурса тесно связано с анализом прочности отдельных элементов в нормальных и аварийных режимах работы. К наиболее ответственным элементам оборудования относятся корпуса реакторов, парогенераторы, насосы, коллекторы, главные циркуляционные трубопроводы и др. Все эти конструктивные элементы имеют сложную геометрию и включают концентраторы напряжений в виде патрубков, сварных швов и др. Расчетные исследования температурных полей и напряженно-деформированного состояния в таких элементах, выполненные по аналитическим зависимостям, могут давать консервативные результаты и требуют значительного объема экспериментальных исследований для их обоснования. В связи с этим на первый план выходят современные методы численного моделирования — конечных элементов, суперэлементов, позволяющие решать задачи в наиболее общей трехмерной постановке с учетом конструктивных особенностей исследуемых объектов.