

**KORRÓZIÓS JELENSÉGEK KOMPLEX
ÉRTELMEZÉSE ATOMERŐMŰVI
GŐZFEJLESZTŐKBEN**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Nagyné Szabó Andrea
Kémia Doktori Iskola**

**Témavezető: Dr. Varga Kálmán
egyetemi tanár**

**Pannon Egyetem
Radiokémia Tanszék
2006.**

BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Középtávon a hazai kormányzati energiapolitikai tervek meghatározó eleme a Paksi Atomerőmű Rt. (PA Rt.) villamosenergia-termelése. Az atomerőmű élettartamának meghosszabbítása, valamint a teljesítmény tervezett növelése szempontjából egyértelműen látszik, hogy a gőzfejlesztők jelentik az egyik korlátot. A VVER 440/213 típusú reaktorblokkok beépítési sajátosságai miatt a gőzfejlesztők cseréjével ugyanis nem számoltak. Belátható, hogy akár egy gőzfejlesztő meghibásodása vagy esetleg cseréje is jelentős termeléskiesést, illetve extrém nagy építési és beruházási költséget jelentene.

A paksi atomerőmű primer- és szekunderkörü vízüzemét értékelve, illetve a kémiai dekontaminálások hatékonyságát és korróziós hatásait elemezve, már több éve megfogalmazódott egy olyan "korróziós-térkép" készítésének igénye, amely magában foglalja a gőzfejlesztők ausztenites acél hőátadó csöveinek korróziós állapotfelmérését. Miután az állapotfelméréshez in-situ vizsgálati módszerek nem állnak rendelkezésre, mintavételen és a csőmintafelületek ex-situ elemzésén alapuló kutatási project került kidolgozásra. A vizsgálatokhoz elektrokémiai (voltammetria) és felületvizsgálati (SEM-EDX, CEMS, XRD, XPS) módszereket alkalmaztunk. Az előzetes korróziós vizsgálatok 2000. évben kezdődtek meg a PA Rt. által biztosított hőátadó ausztenites acélcső mintákon.

Az erőmű 1-3. blokkjában az 1993-2001 időszakban 24 alkalommal, esetenként 2-3 ciklusban került sor a gőzfejlesztők AP-CITROX (AP: alkáli-permanganát; CITROX: citromsav és oxálsav) eljárással végzett kémiai dekontaminálására a karbantartó dolgozók kollektív dózisének csökkentése érdekében. Az említett technológia számos kedvező hatása ellenére azonban kedvezőtlenül befolyásolta a kezelt acélcsövek felületének összetételét, szerkezetét és általános korróziós állapotát.

Kutatómunkám alapvető feladatait az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- 1) Elektrokémiai (voltammetria) és felületvizsgálati (SEM-EDX, CEMS, XRD, XPS) módszerek alkalmazása és komplex elemzése révén a Paksi Atomerőmű Rt. által biztosított 32 db, 08X18H10T (GOSZT 5632-61) típusú ausztenites szerkezetű hőátadó acélcsövek korróziós és felületkémi állapotának felmérése, elemzése, valamint az ún. gőzfejlesztő „korróziós-térkép” elkészítése.
- 2) A kémiai dekontaminációs beavatkozások (AP-CITROX technológia) gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotára gyakorolt hatáselemzése.
- 3) A hőátadó csőminták belső felületét borító oxidrétegek mobilitásának vizsgálata – a reaktor újraindítását modellező körülmények között (30 óra alatt) – bórsavas oldatban a PE Radiokémia Tanszékén kidolgozott szakaszos félüzemi dekontaminációs cirkulációs rendszerben.
- 4) A 2000-20005. időszakban vizsgált 32 db hőátadó csőminta valamennyi módszerrel mért eredményének áttekinthetőségét biztosító elektronikus adatbázis készítése.

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

I. A gőzfejlesztő hőátadó csőminták belső felületének korróziós állapota és az oxidréteg struktúrája

I.1. Ex-situ elemzésen alapuló elektrokémiai (voltammetria) és felületvizsgálati (SEM-EDX, XRD, CEMS, XPS) módszerekkel végzett tematikus vizsgálatok eredményeit elemezve megállapítottam, hogy a vizsgált 32 db gőzfejlesztő hőátadó csőminta - belső felületének korróziós és metallográfiai jellemzői (korróziósebesség, védő-oxidréteg vastagsága, struktúrája és fázisösszetétele) alapján - két csoportba sorolható:

- (a) Kimutattam, hogy a nem dekontaminált acélcsővek belső felületén kiváló védőképességű passzív réteg alakult ki, mely vastagsága nem haladja meg a $2\text{ }\mu\text{m}$ -t. A passzív védőréteget jelentős mennyiségben lerakódott kristályos oxidszemcsék (csekély mértékben szubsztituált $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ nagyságú magnetit-kristályok) borítják. A minták belső felületének $12\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ koncentrációjú H_3BO_3 -ban mért átlagos korróziósebessége rendkívül alacsony ($v_k \leq 0,8\text{ }\mu\text{m}/\text{év}$), lényegében megegyezik az inaktív referencia mintáéval.
- (b) Rámutattam, hogy az AP-CITROX dekontaminációs eljárásnak alávetett 1-3. blokkok gőzfejlesztő hőátadó csőveinek belső felületét vastag, kémiai és fázisösszetételét tekintve „hibrid” struktúrájú réteg borítja. A rétegben az amorf Fe-oxidok (hidroxidok) és a kristályos, magasabb átlagrendszámú elemeket (Cr, Ni) tartalmazó fázisok (spinell és ausztenit) váltakozva fordulnak elő. A „hibrid” struktúrájú oxidréteg vastagsága egyes dekontaminált gőzfejlesztők esetében meghaladja a $10\text{ }\mu\text{m}$ -t, és az üzemidő előrehaladtával nő. A minták belső felületének – három minta kivételével – $12\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ koncentrációjú H_3BO_3 -ban mért átlagos korróziósebessége alacsony ($v_k \leq 1\text{ }\mu\text{m}/\text{év}$).

I.2. Az oxidréteg kialakulásának mechanizmusa:

- (a) A nem dekontaminált csőminták vizsgálati eredményei alátámasztják, hogy normál üzemi körülmények között a gőzfejlesztő hőátadó csövek belső felületén – a szakirodalomból is jól ismert – spinell-szerkezetű kevertoxidokat ($\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$, ahol $0 \leq x+y \leq 3$) tartalmazó vékony ($1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ vastag) passzív réteg alakul ki, s a védőrétegre jelentős mennyiségű nagyméretű kristályok (magnetit és/vagy hematit) rakódnak le a hőhordozó közvetítésével. Kimutattam, hogy a Cr- és Ni-dúsulás (szubsztitúció) mind az ausztenit, mind a magnetit fázisban bekövetkezhet.
- (b) Megállapítottam, hogy az AP-CITROX technológia üzemi alkalmazása során az acélfelület oldása inhomogén, s a felületi oxidréteg Fe-tartalmának kvázi-egyensúlyi eltávolítása a citromsav-oxálsavas kezelés során nem biztosítható. A kémiai dekontaminálás hatására az eredetileg stabil oxidok (magnetit, spinell, hematit) formájában kötött Fe egy része átalakul amorf Fe^{III} -hidroxidokká és a felületen marad. A dekontamináció során fellazított, de a felületről el nem távolított, részben kristályos rétegalkotók beágyazódnak az amorf fázisba. Az így képződött „hibrid” szerkezetű réteg azonban gyenge védőképességű, lazán kötött (mobilis).

II. Dekontaminációs technológia fejlesztésére vonatkozó megállapítások

II.1. Igazoltam, hogy az AP-CITROX technológia paksi atomerőmű gőzfejlesztőiben alkalmazott változata kémiai (oldategyensúlyi- és felületkémiai), valamint vegyipari műveleti szempontból nem megfelelően kidolgozott, paramétereiben újragondolásra (optimalizálásra) szorul. Ez alapján a Pannon Egyetem Radiokémia Tanszéke javaslatot tett egy új, a PA Rt. számára nélkülözhetetlen kémiai dekontaminációs technológia műszaki dokumentációjának

megalkotását célzó kutatási-fejlesztési munkára. A project 2005. évben megkezdődött.

II.2. Az új dekontaminációs eljárás során alkalmazott paraméterek (áramlási sebesség, kontakt idő, a kémiai oldatok mennyisége és koncentrációja) meghatározásához alapvető fontosságú az egyes gőzfejlesztők felületén kialakult egyedi oxidrétegek fő alkotóinak ismerete. A keresztmetszeti csiszolatok képelemzése alapján megbecsültem a kis- és nagyrendszámú oxidrétegek statisztikai jellemzőit. Az összetevők mennyiségének ismerete az előoxidációs lépés során alkalmazott vegyszerek koncentrációjának illetve kontaktidejének, az eltávolítandó vas mennyiségének ismerete az oxidoldó lépés során alkalmazott vegyszerek koncentrációjának illetve kontaktidejének meghatározásához szükséges.

III. Tendenciák a dekontaminált hőátadó acélcsövek belső felületét borító oxidréteg szerkezetének és korróziós viselkedésének változásában

Kimutattam a dekontaminálást követően közvetlenül kivágott minta felületén az inhomogén felületkezelés nyomait. Rámutattam, hogy 1-7 évvel a kémiai dekontaminációt követően az acélcsőminták felületén kristályos és amorf fázisok közepesen vastag, illetve vastag (1-11 μm) „hibrid” szerkezetű rétege alakult ki. Igazoltam, hogy a több éve dekontaminált csőminták felületközeli tartományában olyan inverz spinell-szerkezet („magnetit”) található, amely Cr-ban és Ni-ben dús, illetve vasat csak kis koncentrációban tartalmaz. Megállapítottam, hogy a dekontaminált minták felületét borító oxidrétegek védőképessége (oldhatósága, vegyszerállósága) az üzemidő előrehaladtával kedvezően változik. A kémiai védőképesség kedvező változása ellenére ugyanakkor az oxidrétegek hosszú távú mechanikai stabilitása megkérdőjelezhető.

Értekezés alapját képező tudományos közlemények jegyzéke

- 1) K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, D. Oravetz, Z. Homonnay, J. Schunk, P. Tilky and F. Kőrösi: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators, Part I. General corrosion state and morphology. J. Nucl. Mater. 348, 181 (2006).
- 2) Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, K. É. Makó, L. Kövér, I. Cserny, D. Varga, J. Tóth, J. Schunk, P. Tilky and G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators, Part II. Chemical composition and structure of tube surfaces. J. Nucl. Mater. 348, 191 (2006).
- 3) **A. Szabó**, K. Varga, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, Mrs. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, P. Tilky, J. Schunk and G. Patek: Effect of a chemical decontamination procedure on the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. Corrosion Sci. (megjelenés alatt)
- 4) Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Oravetz D., Tilky P., Schunk J.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata, I. Általános korróziós állapot és morfológia. Magy. Kém. Folyóirat 108(10), 444 (2002).
- 5) Homonnay Z., Kuzmann E., Stichleutner S., Kristófné M. É., Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Tilky P., Schunk J., Patek G.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata II. A csőfelületek kémiai összetétele és struktúrája. Magy. Kém. Folyóirat 108(10), 449 (2002).
- 6) **Szabó A.**, Mátyás A., Varga K., Radó K., Németh Z., Oravetz D., Kristófné M. É., Homonnay Z., Kuzmann E., Schunk J., Tilky P., Oszvald F., Patek G.: Kémiai dekontamináció hatása a gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotára. Korróziós Figyelő 44(4), 123 (2004).

Egyéb tudományos közlemények jegyzéke

- 1) Varga K., **Szabó A.**, Buják R.: Radioaktív szennyeződések kialakulása, vizsgálati módszerei és felhasználása atomerőművekben. A kémia újabb eredményei (Szerk. Csákvári Béla), Akadémiai Kiadó, Budapest (megjelenés alatt)
- 2) K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk and G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. "Corrosion issues in Light Water Reactors: Focus on Stress Corrosion Cracking and Practical Experience" EFC Series Greenbook (megjelenés alatt)
- 3) Z. Homonnay, P. Á. Szilágyi, E. Kuzmann, K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, J. Schunk, P. Tilky, G. Patek: Corrosion study of heat exchange tubes in pressurized water cooled nuclear reactors by conversion electron Mössbauer spectroscopy. J. Radioanal. Nucl. Chem. (megjelenés alatt)
- 4) Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Radó K., Oravetz D., Tilky P., Schunk J.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata, I. Általános korróziós állapot és morfológia. Korróziós Figyelő 43(3), 71 (2003).
- 5) Homonnay Z., Kuzmann E., Stichleutner S., Kristófné M. É., Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Radó K., Tilky P., Schunk J., Patek G.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata II. A csőfelületek kémiai összetétele és struktúrája. Korróziós Figyelő 43(3), 77 (2003).
- 6) K., Varga K., **Szabó A.**, Németh Z., Somlai J., Oravetz D., Kristófné M. É., Borszéki J., Halmos P., Homonnay Z., Kuzmann E., Schunk J., Tilky P.: A CORD-UV oxidoldási technológia korróziós hatásvizsgálata. Korróziós Figyelő, 44(5), 147 (2004).

Kongresszusi kiadvány (nem kivonat)

- 1) K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. EUROCORR 2003, Budapest, Hungary, 28 September - 2 October 2003. Proceedings (on CD-ROM).
- 2) K. Varga, **A. Szabó**, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, F. Oszvald, G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. 6th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants. Budapest, Hungary, May 16-19, 2005. Proceedings (on CD-ROM).
- 3) **A. Szabó**, K. Varga, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, P. Tilky, J. Schunk, F. Oszvald and G. Patek: Effect of a chemical decontamination procedure on the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. EUROCORR 2005, Lisbon, Portugal, September 4-8, 2005. Proceedings (on CD-ROM).

Tudományos előadások

- 1) Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Oravetz D., Tilky P., Schunk J.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata I. Általános korróziós állapot és morfológia. „Őszi Radiokémiai Napok 2002” Gyula, 2002. október 16-18.
- 2) Homonnay Z., Kuzmann E., Stichleutner S., Kristófné Makó É., Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Tilky P., Schunk J., Patek G.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata II. A csőfelületek kémiai összetétele és

- struktúrája. „Őszi Radiokémiai Napok 2002” Gyula, 2002. október 16-18.
- 3) K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. EUROCORR 2003, Budapest, Hungary, 28 September-2 October, 2003.
 - 4) Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Radó K., Oravetz D., Kristófné Makó É., Homonnay Z., Kuzmann E., Stichleutner S., Tilky P., Schunk J., Oszvald F., Patek. G.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata. „Őszi Radiokémiai Napok 2003” Balatonföldvár, 2003. október 8-10.
 - 5) Varga K., Németh Z., **Szabó A.**, Radó K., Oravetz D., Kristófné Makó É., Homonnay Z., Kuzmann E., Stichleutner S., Tilky P., Schunk J., Oszvald F., Patek. G.: A gőzfejlesztők általános korróziós állapota a Paksi Atomerőműben. II. Nukleáris Technikai Szimposium 2003. Budapest 2003. december 4-5.
 - 6) K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, F. Oszvald, G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. WANO-MC Workshop: "Experiences and techniques of SG Decontamination in VVER Plants", April 5-9, 2004. Paks NPP, Paks, Hungary.
 - 7) **Szabó A.**, Varga K., Németh Z., Radó K., Oravetz D., Kristófné Makó É., Homonnay Z., Kuzmann E., Stichleutne S., Tilky P., Schunk J., Oszvald F., Patek. G.: Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotának tematikus vizsgálata. "Őszi Radiokémiai Napok 2004" Eger, 2004. október 13-15.
 - 8) **A. Szabó**, K. Varga, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, J. Schunk, P. Tilky and F. Oszvald: Investigation of the general corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators by voltammetry and SEM-EDX. 55th Annual Meeting of the ISE, Thessaloniki, Greece, 19-24 September 2004.

- 9) K. Varga, Z. Németh, **A. Szabó**, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, F. Oszvald, G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. 55th Annual Meeting of the ISE, Thessaloniki, Greece, 19-24 September, 2004.
- 10) K. Varga, **A. Szabó**, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, Ms. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, F. Oszvald, G. Patek: Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. 6th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants. Budapest, Hungary, May 16-19, 2005.
- 11) **A. Szabó** and K. Varga: Comprehensive investigation of the corrosion state of stainless steel surfaces. International Conference on Crystallization and Electrocrystallization: Fundamentals and Application. CEFA 2005, Varna, Bulgaria. 21-28 May 2005.
- 12) **A. Szabó**, K. Varga, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, P. Tilky, J. Schunk, F. Oszvald and G. Patek: Effect of a chemical decontamination procedure on the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. EUROCORR 2005, Lisbon, Portugal, 04-08 September 2005.
- 13) **Szabó A.**, Varga K., Németh Z., Radó K., Oravetz D., Kristófné Makó É., Homonnay Z., Kuzmann E., Tilky P., Schunk J., Patek.G.: Kémiai dekontamináció hatása a gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotára. "Őszi Radiokémiai Napok 2005" Mátraháza, 2005. október 12-14.