



ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ^{137}Cs и ^{90}Sr ПРИ НАПЛАВКЕ МЕТАЛЛА НА РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИИ

А. А. ЭННАН, д-р хим. наук, **С. А. КИРО**, канд. физ.-мат. наук, **М. В. ОПРЯ**, инж.
(Физ.-хим. ин-т защиты окружающей среды и человека

Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, г. Одесса),

В. Е. ХАН, канд. техн. наук, **Б. И. ОГОРОДНИКОВ**, д-р хим. наук, **В. А. КРАСНОВ**, канд. техн. наук
(Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, г. Чернобыль),

А. де МЕЙЕР-ВОРОБЕЦ, д-р хим. наук, **Л. ДАРЧУК**, канд. физ.-мат. наук, **Б. ХОРЕМЕНС**
(Анверпен. ун-т, Бельгия)

Приведены результаты исследования фазовых переходов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr с поверхности загрязненных металлоконструкций в твердую составляющую сварочного аэрозоля (ТССА), шлаковую корку и наплавленный металл при наплавке штучными электродами. Показано, что радиоактивность ТССА обусловлена адсорбцией продуктов термолитиза Cs_2CO_3 (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs), шлака (загрязнением его ^{90}Sr и ^{137}Cs), поверхности наплавленного металла (образованием моноферрита (CsFeO_2) и/или полиферритов ($\text{Cs}_2\text{O}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CsFe}_{11}\text{O}_{17}$) цезия). Установленная эмпирическая зависимость удельной активности ^{137}Cs в составе ТССА от поверхностной активности ^{137}Cs может быть использована при прогнозировании радиоактивного загрязнения воздуха в рабочей зоне и нормировании расхода средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Ключевые слова: дуговая наплавка, радиоактивно загрязненные металлоконструкции, сварочный аэрозоль, шлаковая корка, наплавленный металл, активность радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , фазовые переходы, объект «Укрытие»

Опыт эксплуатации объекта «Укрытие» ЧАЭС показывает, что, несмотря на принятые меры (контролирование и существенное уменьшение поступления радиоактивных аэродисперсных частиц в окружающую среду), его радиоэкологическая опасность по-прежнему велика. Характерным примером загрязнения воздуха внутри и вне объекта «Укрытие» является образование радиоактивных аэрозолей при выполнении строительно-монтажных работ, в частности, при резке и ремонте поврежденных и сварке новых металлоконструкций защитных барьеров и сооружений [1].

В этой связи теоретический и практический интерес представляют исследования закономерностей и механизма фазовых переходов радионуклидов с поверхности загрязненных металлоконструкций. Очевидно, что для контроля радиационной обстановки при эксплуатации объекта «Укрытие», прогнозирования эффективности использования индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания персонала важно также знать интенсивность образования, дисперсный, а также химический состав образующейся ТССА [2, 3].

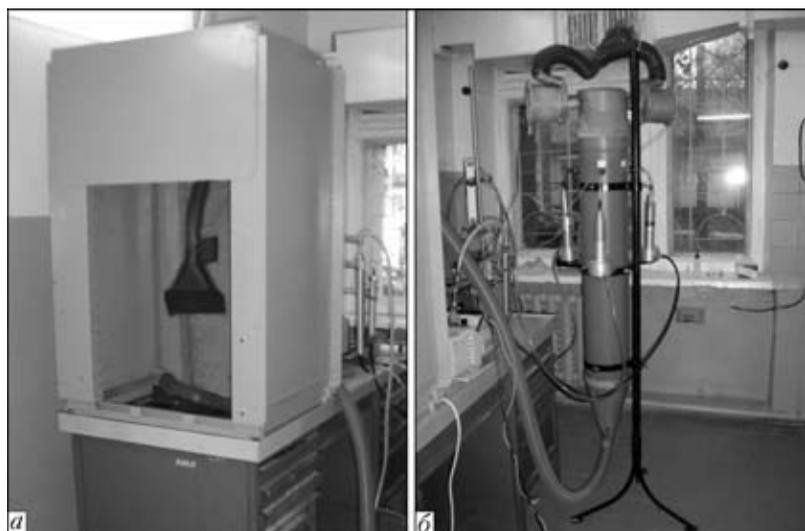
В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых переходов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в ТССА, шлаковую корку и напла-

вленный металл при дуговой наплавке штучными электродами на радиоактивно загрязненные металлические пластины. Спустя 25 лет после аварии на 4-м энергоблоке ЧАЭС именно названные бета-излучающие радионуклиды обуславливают поверхностное загрязнение металлоконструкций в помещениях и локальной зоне объекта «Укрытие».

Для исследований использовали пластины низкоуглеродистой стали Ст3 размером $400 \times 150 \times 8$ мм, на которых выполняли однопроходную наплавку металла электродами АНО-4 и УОНИ-13/45 диаметром 4 мм, применяемыми для сварки низкоуглеродистых и низколегированных конструкционных сталей.

С целью имитации радиоактивного загрязнения металлоконструкций объекта «Укрытие» на поверхность пластины методом накапывания равномерно наносили щелочно-карбонатные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), отобранные из водных скоплений в помещениях на нижних отметках объекта «Укрытие» (помещения 012/7 и 014/2). Согласно действующей классификации ЖРО относятся к категории среднеактивных, наибольший вклад в их радиоактивность (далее активность) вносят изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr . После высыхания ЖРО на поверхности пластин образуется слой ржавчины.

Данные об исходном значении поверхностной активности пластин $A_{\text{п}}$, подготовленных для исследования, приведены в табл. 1.



ких, использовали одноступенчатый импактор низкого давления LPI 2,5/10 $\text{дм}^3/\text{мин}$ (производства Air Diagnostic and Engineering Inc., USA), снаряженный фильтром (Teflon membrane filter TK15-G3M); для частиц размером 0,005...20,000 $\mu\text{м}$ (TCCA_{tot}) — импактор той же марки, но без разделительной пластины. Время отбора проб варьировали в пределах 10...60 с, взвешивание фильтров до и после отбора проб производили с точностью $5 \cdot 10^{-6}$ г в одинаковых условиях (время кондиционирования не менее 48 ч, $T = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$, влажность воздуха $(50 \pm 5)\%$).

Для определения активности ^{137}Cs в пробах использовали гамма-

спектрометр с германиевым детектором GL2020, имеющим входное бериллиевое окно толщиной 0,5 мм, с энергетическим разрешением 1,6 кэВ для энергии гамма-квантов 1,33 МэВ ^{60}Co . Минимальная определяемая активность ^{137}Cs равнялась $(0,1 \pm 0,02)$ Бк/пробе. Для расшифровки спектров применяли программу Geniu-2000. Активность ^{90}Sr в пробах определяли с помощью бета-спектрометра СЕБ-01 и низкофонового (фон $(0,03 \pm 0,01)$ имп/с) альфа- и бета-счетчика «Tesla» NRR-610.

Результаты гамма-спектрометрических исследований проб $\text{TCCA}_{2,5}$ и TCCA_{tot} представлены на рис. 2. Интенсивность образования $\text{TCCA}_{2,5}$ $G_{2,5}$ и TCCA_{tot} G_{tot} при $E_i = 1,3$ кДж/мм следующая, мг/с:

	АНО-4	УОНИ-13/45
$G_{2,5}$	10,2	12,5
G_{tot}	13,1	15,3

Как следует из рис. 2, зависимость удельной активности ^{137}Cs A_y в составе ТССА от поверхностной активности $A_{\text{п}}$ пластин наилучшим образом описывается степенной закономерностью

$$A_y = N(A_{\text{п}})^n. \quad (1)$$

Удельная активность респираторной фракции $\text{TCCA}_{2,5}$ на 20...30 % больше удельной активности TCCA_{tot} . Последнее вполне объяснимо, если учесть, что термолиз карбоната ^{137}Cs ($\text{Cs}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $2\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{Cs}$) происходит в воздушной среде при $T \geq 880$ К, а в атмосфере углекислого газа — при $T = 1065$ К плавится без заметного разложения и только при более высокой температуре происходит его диссоциация с отщеплением CO_2 [4]; принять, что продукты термолиза Cs_2CO_3 (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs), испаряющиеся с площади пластины, где $T \geq T_{\text{дис}}$ Cs_2CO_3 , сорбируются всеми аэродисперсными

Рис. 1. Экспериментальная установка: а — сварочный шкаф с зонтом; б — пробоотборная камера, оснащенная импакторами

Таблица 1. Исходная поверхностная активность пластин, Бк/см²

№ пластины	^{137}Cs	^{90}Sr
1	17	3,0
2	160	56,0
3	146	51,0
4	20	3,5
5	200	70,0
6	22	3,7
7	100	35,0

Наплавку электродного металла на пластины осуществляли в шкафу объемом 0,7 м³ (рис. 1, а) при двух значениях погонной энергии сварки E_i (электрическая энергия, расходуемая на единицу длины шва $E_i = IU/v$, где I — постоянный ток обратной полярности; U — напряжение; v — скорость перемещения электрода): 0,8 кДж/мм ($I = 110$ А, $U = 24$ В, $v = 3,3$ мм/с) и 1,3 кДж/мм ($I = 200$ А, $U = 33$ В, $v = 5$ мм/с). Положение электрода по отношению к пластине — вертикальное. Факел ТССА локализовали с помощью зонта, установленного на расстоянии 0,4 м над дугой. При этом скорость подачи газозвушной смеси по гибкому шлангу (диаметром 0,06 м) в пробоотборную камеру (высотой 1,9 и диаметром 0,19 м) (см. рис. 1, б) составляла 75 $\text{дм}^3/\text{с}$.

Скорость воздушного потока в точках отбора представительных проб ТССА составляла $2,7 \pm 0,2$ м/с, концентрация ТССА в камере изменялась в диапазоне 50...200 мг/м³ в зависимости от режима сварки и марки применяемых электродов. Для одновременного отбора проб ТССА: респираторной фракции ($\text{TCCA}_{2,5}$) — частиц с аэродинамическим диаметром менее 2,5 $\mu\text{м}$, проникающих и осаждающихся в альвеолах лег-



частицами, а радиоактивность отобранных частиц пропорциональна площади их поверхности [1].

Действительно, частицы ТССА по дисперсному составу и механизму образования подразделяют на наноразмерные (менее 0,1 мкм), образующиеся в результате конденсации паров сварочных материалов и свариваемых металлов; дезинтеграции и разбрызгивания капель электродного металла и расплава шлака размером более 0,5...1,0 мкм; агломераты в виде цепочек и кластеров различной плотности из наноразмерных частиц размером более 0,1...0,2 мкм [5, 6]. При сварке штучными электродами в зоне дыхания сварщика на расстоянии 0,4...0,5 м от дуги преобладают частицы второго и третьего типов — 98...99 % массы ТССА_{tot} [7], в области размера частиц 2,5...20,0 мкм массовая доля частиц дезинтеграции в ТССА_{tot} превышает 70 % [8].

Уместно также отметить существенную разницу в соотношениях активностей ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в ТССА и у наплавляемых пластин. В типичных условиях эксперимента (при $E_i = 1,3$ кДж/мм) и времени отбора проб (10...20 с) следы ⁹⁰Sr ($A_y(^{137}\text{Cs})/A_y(^{90}\text{Sr}) = 135$) обнаружены в составе ТССА_{2,5} только при наплавке металла на пластину № 5, где $A_n(^{137}\text{Cs})/A_n(^{90}\text{Sr}) = 2,86$. При увеличении времени отбора проб ТССА_{2,5} до 50...60 с ($m > 2$ мг) ⁹⁰Sr обнаруживается, как и следовало ожидать, также при наплавке металла на пластины № 1–4, 6 и 7.

Полученные результаты обусловлены, по нашему мнению, незначительной упругостью пара оксида стронция (температура кипения которого составляет 3270 К) над расплавом в сварочной ванне, средняя температура которой лишь на 100...200 К превышает температуру плавления железа ($T_{пл} \approx 1812$ К) [9], хотя в области катодного пятна она может достигать 2600 К [10].

Судя по представленным на рис. 2 данным, в сопоставимых условиях удельная активность ТССА_{2,5} при использовании электродов УОНИ-13/45 в среднем на 45...65 % меньше, чем в случае электродов АНО-4, хотя интенсивности их образования отличаются всего на 23 %. Это различие, по-видимому, обусловлено большим количеством углекислого газа, образующегося при плавлении покрытия электродов УОНИ-13/45 [2], и в связи с этим замедлением реакции термоллиза Cs_2CO_3 [4].

Очевидно, значения эмпирических коэффициентов N и n в уравнении (1) зависят от состава покрытия электродов и принятые изменения погонной энергии сварки примерно в 1,6 раза сказываются при этом несущественно. Действительно, исходя из общетеоретических представлений, N функционально зависит от отношения скорости приращения зоны испарения ¹³⁷Cs и двух его ок-

сидов ($\Delta S/\Delta t = Lv$ (здесь L — ширина зоны испарения) к интенсивности образования ТССА G

$$N = f\left(\frac{\Delta S/\Delta t}{G}\right).$$

В то же время при сварке штучными электродами имеет место пропорциональная зависимость интенсивности образования ТССА от мощности дуги $G \approx IU = E_i v$ [2] и, как следует из работы [11], подобным образом происходит приращение зоны нагрева, где $T \geq 880$ К, зависит от мощности электрической дуги при перемещении линейного источника тепла в процессе наплавления металла на тонкую пластину

$$\Delta S/\Delta t \sim E_i v.$$

Таким образом, ширина зоны нагрева L_{880} на пластине, ограниченной изотермой $T = 880$ К, в условиях эксперимента ($E_i = 1,3$ кДж/мм, $v = 0,5$ см/с, $I = 200$ А, $U = 33$ В) равна [11]

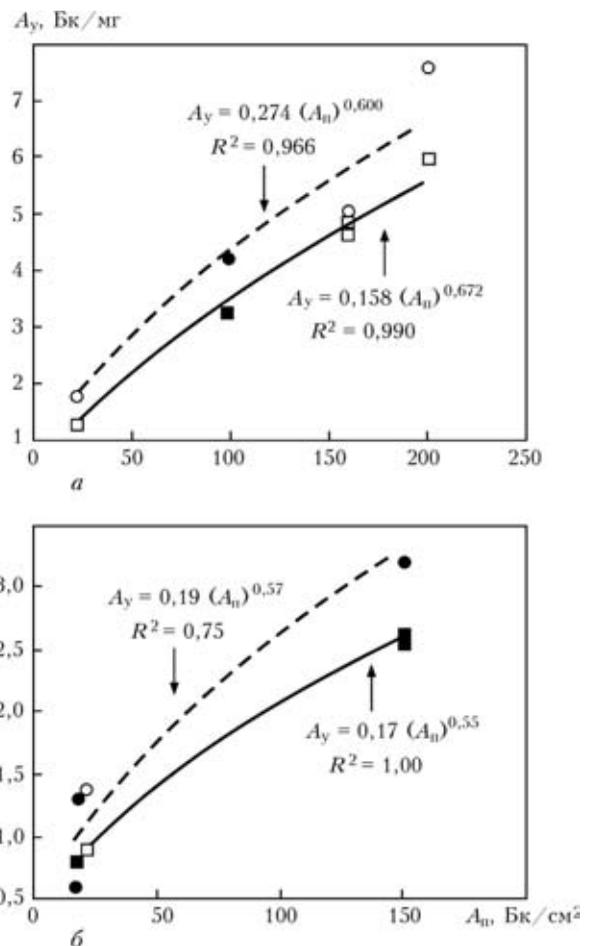


Рис. 2. Зависимость удельной активности ¹³⁷Cs A_y в ТССА_{2,5} (штриховая кривая) и ТССА_{tot} (сплошная) от поверхностной активности ¹³⁷Cs A_n пластин при использовании электродов АНО-4 (а) и УОНИ-13/45 (б): кружки — ТССА_{2,5}; квадраты — ТССА_{tot}; светлые значки — при $E_i = 1,3$ кДж/мм; темные — при $E_i = 0,8$ кДж/мм



Т а б л и ц а 2. Динамика дезактивации пластин при прокатке при $T = 1300$ К

№ цикла	Пластина № 8 ($A_0 = 5700$ Бк)		Пластина № 9 ($A_0 = 870$ Бк)	
	продолжительность нагрева, мин	A_p , Бк	продолжительность нагрева, мин	A_p , Бк
1	3	2900	6	230
2	5	1200	5	48
3	5	630	5	38

$$L_{880} = \frac{\sqrt{2}/(\pi e)\eta E_t}{c_p d \Delta T} \approx 2,2 \text{ см,}$$

где $\eta \approx 0,8$ — коэффициент полезного действия источника постоянного сварочного тока при сварке штучными электродами [10]; $d = 0,8$ см — толщина пластины; $\Delta T = 880...300$ К — приращение температуры; $c_p \approx 5$ Дж/(см³·К) — объемная теплоемкость низкоуглеродистой стали.

С учетом изложенного выше можно было ожидать, что при наплавлении металла на пластину № 5 ($A_{II} = 200$ Бк/см²) с ее поверхности каждую секунду будут поступать в газовую фазу продукты термолитиза карбоната ¹³⁷Cs, активность которых составляет

$$A_{\text{расч}} = A_{II} L_{880}^v \approx 220 \text{ Бк/с.}$$

Фактическая же, определенная экспериментально при использовании электродов АНО-4 ($G_{\text{tot}} = 13,1$ мг/с; $G_{2,5} = 10,2$ мг/с; $A_y(\text{ТССА}_{2,5}) = 7,6$ Бк/мг; $A_y(\text{ТССА}_{\text{tot}}) = 6$ Бк/мг) активность ТССА равна

$$A_{\text{эксп}} = G_{\text{tot}} A_y(\text{ТССА}_{\text{tot}}) \approx G_{2,5} A_y(\text{ТССА}_{2,5}) \approx 78 \text{ Бк/с,}$$

т. е. $A_{\text{эксп}}$ в 2,8 раза меньше $A_{\text{расч}}$ и приблизительно в 1,4 раза меньше, чем могло бы поступить из зоны наплавляемого шва ($L_{\text{ш}} = 1,1$ см, где $T > T_{\text{пл Fe}}$):

$$A_{\text{ш}} = A_{II} L_{\text{ш}}^v \approx 110 \text{ Бк/с.}$$

Судя по значениям $A_{\text{расч}}$, $A_{\text{эксп}}$ и $A_{\text{ш}}$ очевидно, что термолитиз Cs2CO3 сопровождается переходом ¹³⁷Cs не только в газовую, но и в другие фазы.

В процессе дезактивации наплавленных пластин удалось установить, что ¹³⁷Cs содержится в шлаке, а также в поверхностном слое металла шва. Причем радиоактивный шлак удалялся механическим путем, а дезактивация поверхностного слоя наплавленного металла осуществлена лишь в результате кислотного травления поверхности шва.

Косвенное подтверждение перехода ¹³⁷Cs в поверхностный слой при наплавке металла было получено следующим образом.

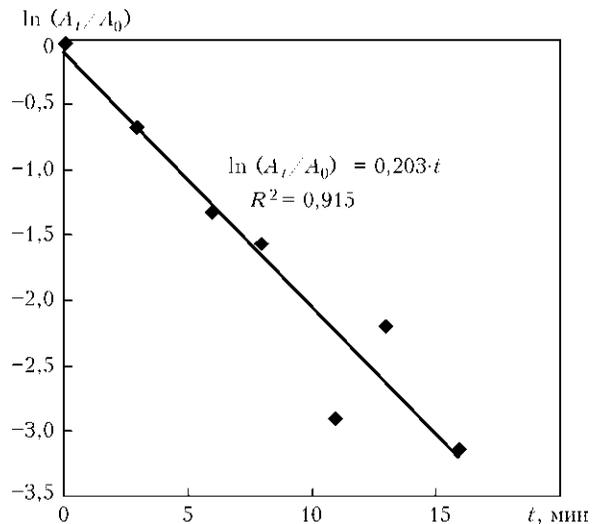


Рис. 3. Зависимость $\ln(A_t/A_0)$ от продолжительности нагрева пластин при $T = 1300$ К

На поверхность двух покрытых ржавчиной пластин размером $30 \times 30 \times 1,5$ мм из низкоуглеродистой стали Ст3 способом накапывания наносили раствора Cs2CO3, для приготовления которого использовали образцовый радиоактивный раствор ¹³⁷Cs (без носителя) в хлоридной форме. Высушенные пластины (образцы № 8 и 9), начальная активность которых A_0 составляла соответственно 5700 и 870 Бк, помещали в предварительно нагретую до 1300 К муфельную печь и при этой температуре прокаливали определенное время. Затем образцы вынимали, охлаждали и измеряли активность A_t .

Указанную последовательность операций (циклов) повторяли трижды. Результаты исследования динамики дезактивации пластин № 8 и 9 приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Из полученных данных следует, что процесс дезактивации поверхности пластин достаточно хорошо ($R^2 = 0,915$) описывается кинетическим уравнением

$$\frac{A_t}{A_0} = \exp(-kt), \quad (2)$$

где A_0 — начальная активность ¹³⁷Cs на пластине; $k = 0,203$ мин⁻¹ — константа скорости процесса испарения продуктов термолитиза (дезактивации пластин) при $T = 1300$ К; t — текущее время прокаливания; в условиях эксперимента радиоактивность пластины № 8 уменьшилась на 89 %, а пластины № 9 — на 95,6 %; для полной дезактивации пластин (после трех циклов их прокатки) достаточно снять механическим путем легкоудаляемый слой с загрязненной поверхности.

Таким образом, полученные в Чернобыле результаты исследований — это первая попытка установить закономерности и механизм фазовых переходов радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr с поверхности



загрязненных металлоконструкций в ТССА при наплавке металла штучными электродами.

Полученные нами результаты дают основания утверждать, что при сварке, наплавке и резке радиоактивно загрязненных ^{137}Cs и ^{90}Sr металлоконструкций имеют место конкурирующие фазовые переходы: $\Gamma \rightarrow \text{T}$, сопровождающийся образованием радиоактивных аэродисперсных частиц ТССА в результате адсорбции паров продуктов термолитиза Cs_2CO_3 ; $\Gamma \rightarrow \text{T}$ и $\text{T} \rightarrow \text{T}$, приводящие к радиоактивному загрязнению шлака ^{90}Sr и ^{137}Cs и поверхностного слоя наплавляемого металла ^{137}Cs . В последнем случае при температуре 950...1000 К происходит, скорее всего, взаимодействие оксида железа ($T_{\text{пл}} \approx 1838 \text{ K}$) с карбонатом/оксидом цезия и образуются (в зависимости от мольного соотношения $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) моноферрит (CsFeO_2) и/или полиферриты ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CsFe}_{11}\text{O}_{17}$) цезия [12, 13].

Установленные эмпирические зависимости могут быть использованы при прогнозировании радиоактивного загрязнения воздуха в рабочей зоне и нормировании расхода средств индивидуальной защиты органов дыхания.

1. Огородников Б. И., Пазухин Э. М., Ключников А. А. Радиоактивные аэрозоли объекта «Укрытие»: 1986–2006 гг. — Чернобыль: Изд. Ин-та проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2008. — 456 с.
2. Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов / И. К. Походня, В. Н. Горпенюк, С. С. Миличенко и др. — Киев: Наук. думка, 1990. — 224 с.

The paper presents the results of investigation of phase transitions of ^{137}Cs and ^{90}Sr radionuclides from the surface of contaminated metal structures to the solid component of welding aerosol (SCWA), slag crust and deposited metal in metal surfacing with stick electrodes. It is shown that SCWA radioactivity is due to adsorption of thermolysis products of Cs_2CO_3 (Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs), slag — its contamination by ^{90}Sr and ^{137}Cs , deposited metal surface — formation of monoferrite (CsFeO_2 and $\text{CsFe}_{11}\text{O}_{17}$) and polyferrites ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CsFe}_{11}\text{O}_{17}$) of cesium. The established empirical dependence of specific activity of ^{137}Cs in SCWA composition on surface activity of ^{137}Cs can be used in forecasting the radioactive contamination of air in the working zone and rating the need for personal protective gear for respiratory organs.

Поступила в редакцию 20.05.2011

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

26 сентября 2011

г. Харьков, ХАДИ
Кафедра технологии металлов
и материаловедения им. А. М. Петриченко

Организаторы: Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХАДИ), ЗАО НПО «Аэрокосмоэкология Украины, Московский автомобильно-дорожный институт» (МАДИ), Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова, Белгородский ГТУ им. В. Г. Шухова, ГП «Завод им. В. А. Малышева».

Тематика конференции: актуальные проблемы определения твердости материалов кинетическим индентированием; современное материаловедение — состояние, проблемы, перспективы; технологии конструкционных материалов: литейное производство; сварочное производство; обработка металлов резанием; обработка металлов давлением.

Контакты: mvi@khadi, kharkov.ua