УДК 621.039.53

# ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО КОРРОЗИИ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

# В.А. Иванов, В.А. Соловьев

ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



На основе анализа опубликованных работ систематизирован ход развития предмета коррозии конструкционных материалов в жидких металлах и выделены важнейшие этапы развития исследований.

Выбор конструкционных материалов, обеспечивающих эффективную и безопасную эксплуатацию ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и других установок, использующих жидкометаллические теплоносители - актуальная задача материаловедения. Для ее решения важно знать коррозионные свойства конструкционных материалов, контактирующих с жидкими металлами, и их поведение как в нормальных эксплуатационных режимах, так и при аварийных ситуациях. С 50-х гг. по настоящее время накоплен общирный экспериментальный материал по коррозии в жидких металлах, который разбросан по многочисленным статьям в журналах, сборникам, препринтам и отчетам. В настоящее время назрела необходимость в создании экспертной системы по коррозии в жидких металлах и подведении теоретического фундамента под проектируемую базу знаний.

Создание теоретических основ коррозии в жидких металлах возможно по двум направлениям.

Первый - создание теории взаимодействия жидкого металла с поверхностью твердого тела, основываясь на первых принципах (основных законах физики и химии) и атомно-молекулярной структуре как твердого тела, так и жидкого металла. Этот путь представляется в настоящее время длительным, оторванным от практики, и коррозионисты, по-видимому, к нему просто не готовы.

Второй - отталкиваясь от практики коррозионных исследований, выявляя новые закономерности, получать математические зависимости коррозионных процессов, учитывающие основные явления, влияющие на конечный результат. Теоретический уровень коррозионных работ при этом регулярно повышается, что подтверждается публикациями с начала исследований в 50-е годы.

Чтобы выйти на фундаментальные исследования коррозии в жидких металлах полезно рассмотреть развитие исследований во времени [1]. Как и какими темпами достигалось повышение уровня знаний: эмпирический уровень (ЭУ) - теоретический уровень первый (ТУ') - и т. д? Какие связки существовали и существуют между отдельными разделам предмета? Какие методики изучения коррозии являются наиболее прогрессивными? Следовательно, назрела необходимость в системном исследовании этой области знания.

Общий ход развития исследований по коррозии в жидких металлах систематизирован на схеме (рис.1) и может быть прослежен с учетом основных связок.

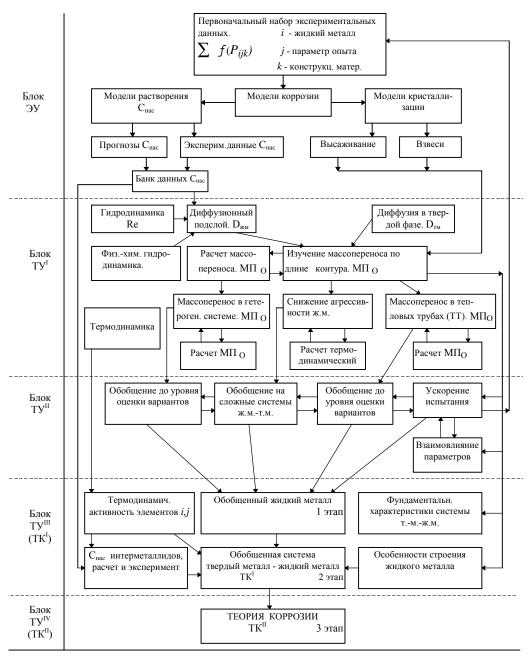


Рис.1. Развитие исследований по коррозии в жидких металлах

Базой первого этапа (ЭУ) явилось получение для различных жидких металлов (натрий, натрий-калий, литий, ртуть, свинец-висмут) зависимостей скорости коррозии (массопереноса) от длительности опыта, его температуры, скорости потока жидкого металла, легирования сталей, содержания неметаллических примесей в жидком металле [2, 3]. При этом исследователи опирались на данные соседних областей знания, в первую очередь, на физическую химию, закономерности диффузии в твердом теле, диаграммы состояния. Но не только привлечение ряда разделов сформировавшихся уже наук придает предмету коррозии признаки научной теории. И сам предмет коррозии в своем развитии использует те или иные научные, теоретические концепции, разрабатывает,

углубляет и продвигает их применительно к новым, своим условиям, новому содержанию.

Переход ко второму этапу (ТУ) связан с тем, что исследователи во главу угла поставили количественные закономерности изучаемых ими процессов и, в первую очередь, закономерности массопереноса как характеристики, в наиболее общей форме отражающей физико-химические основы процесса коррозии[4, 5]. Первые работы ТУ связаны с применением в коррозионных исследованиях законов гидродинамики, а вскоре - и физико-химической гидродинамики [6].

Основным достижением второго этапа (ТУ') явились исследования массопереноса в целом по замкнутому контуру [7]. Эти исследования позволили связать разрозненные ранее детальные исследования частных вопросов. Именно здесь стали возможны расчеты массопереноса по замкнутому контуру, придающие новое качество результатам исследований. Такой подход позволил с единой точки зрения взглянуть на коррозионные процессы в таких, внешне различающихся случаях, как гетерогенная по конструкционным материалам жидкометаллическая система и жидкометаллические тепловые трубы, и предложить методы расчета массопереноса в них. Эти работы дали также возможность по-новому взглянуть на принципы снижения агрессивности жидких металлов и придали новое качество исследованию кристаллизации и растворения металлических элементов по длине неизотермической системы.

Сложнее оказалось перейти к работам второго теоретического уровня (ТУ"). До сих пор таких работ по жидкометаллической коррозии насчитывается около полутора десятков (из  $\sim$ 1500 сообщений) во всей мировой литературе. Это объясняется, наверное, не только сложностью задачи, но и в неменьшей степени неустойчивостью конъюнктуры.

Вопрос об ускоренных испытаниях, на первый взгляд, несколько обособлен от перечисленных ранее, но это не так. На данном уровне (ТУ") коррозионных исследований вопрос ускоренных испытаний приобретает экспериментально-расчетную обоснованность, фактически только здесь происходит логическая разработка методики ускоренных испытаний. Разработка методологии ускоренных испытаний позволяет осуществить более строгий подход от отдельных разработок по гетерогенному массопереносу, снижению агрессивности теплоносителей, массопереносу в тепловых трубах - к оценке работоспособности гетерогенного по конструкционным материалам контура охлаждения, к оценке работоспособности, например, таких систем как «ниобий - натрий», «свинец - литий - сталь» и т.п, к оценке ресурсной работоспособности тепловых труб.

Уровень работ ТУ" - третий теоретический уровень работ, вероятно, следует интерпретировать как первый этап (или уровень) развития теории коррозии в жидких металлах (ТК'). Здесь просматривается серия исследовательских разработок высокого (по необходимости) качества.

Первое - это создание модели обобщенного жидкого металла - теплоносителя (с коррозионной точки зрения), включающей особенности физико-химических реакций всех применяемых в настоящее время жидкометаллических теплоносителей от лития до ртути и свинца, а также, по возможности, и тех жидких металлов, которые могут быть использованы в таком качестве: галлий, серебро...

Второе - определение состава (перечня) фундаментальных характеристик коррозионной системы (твердое тело - жидкий металл) и их экспериментально-расчетное получение. Сюда входят: коэффициенты диффузии металлических и неметаллических элементов в жидких и твердых металлах и сплавах; константы массопереноса; константы растворения; активности элементов, составляющих конструкционный материал; активности элементов, составляющих жидкометаллический теплоноситель; данные по растворимости как чистых компонентов, так и сплавов и интерметаллических соединений...

Третье - изучение применительно к поведению теплоносителя в неизотермической системе особенностей структуры жидких металлов и находящихся в них примесей, определяющих кристаллизацию растворенных элементов и функционирование малоатомных образований типа кластеров.

Четвертое - создание, с учетом первых трех позиций, обобщенной модели взаимодействия в системе конструкционный материал - жидкий металл.

Следует отметить, что к блоку ТУ" (ТК') относятся работы, сущность и направление которых в некоторой степени просматривается уже сегодня, а небольшая часть теоретических исследований выполнена или выполняется.

В настоящее время имеются все условия для создания, по крайней мере, банка данных исследований по коррозии в жидких металлах, который, с одной стороны, - поможет упорядочить экспериментальные сведения, как накопленные в коррозионной лаборатории ФЭИ, так и опубликованные результаты других лабораторий, а, с другой стороны - будет полезным при разработке теории коррозии в жидких металлах. Банк экспериментальных данных и база уже имеющихся знаний позволяет создать хорошую экспертную систему по коррозии в жидких металлах.

## Список литературы

- 1. *Иванов В.А., Соловьев В.А.* Методика развития исследований коррозии в жидких металлах: Препринт ФЭИ 1751. Обнинск: ФЭИ, 1985. -18 с.
- 2. Баландин Ю.Ф., Марков В.Г. Конструкционные материалы для установок с жидкометаллическими теплоносителями. Л.: Судпромгиз, 1961. 207 с.
- 3. Невзоров Б.A. Коррозия конструкционных материалов в натрии. M.: Атомиздат, 1968. 160с.
- 4. *Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н.* Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 295 с.
- 5. *Невзоров Б.А., Зотов В.В., Иванов В.А. и др.* Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
- 6. *Иванов В.А., Старков О.В.* Растворение нержавеющих сталей в потоке лития // Атомная техника за рубежом. -1979. №10. С. 9 13.
- 7. Ивановский М.Н., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Математическое моделирование процессов массопереноса в неизотермических циркуляционных контурах с жидкометаллическим теплоносителем. // Кинетическая теория процессов переноса при испарении и конденсации: Материалы международной школы-семинара (Минск, сентябрь 1991). Минск, 1991. С. 85 87.

Поступила в редакцию 25.05.99.

(Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 illustration. - References, 14 titles.

Results of development of the method of processing radioactive wastes of alkali metals used as the coolant in NPP are given. The method includes processing and conditioning of the products of processing for the ecologically safe long-time burial. Dispersion of an alkali metal on the solid inert carrier, dissolution and low baking into geocement stone are discribed. The features of the technological procedure and properties of a final product are shown.

### УДК 621.039.53

The Basic Stages of Examinations of Corrosion in Liquid Metals \V.A. Ivanov, V.A. Solovjev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 4 pages, 1 illustration. - References, 7 titles.

The development stages of the corrosion of structural materials in liquid metals is classified and the prediction of essential works necessary for the development of an expert system and for the formulation of theoretical principles of the liquid metal corrosion is made.

#### УДК 621.039.553

On Physicochemical Similarity of Liquid Metal Loops\A.L. Shimkevich, B.A. Shmatko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table, 4 illustrations. - References, 13 titles.

Derivation of the criterion of physicochemical simularity of circulating systems based on the solution of a nonuniform transport equation for technological impurities in the liquid metal coolants is shortly considered. The behaviour of a thermodynamic activity of oxygen in nonisothermal loops with the lead-bismuth coolant investigated by monitoring method is discussed. The accent is made on Permissible Activity Domain (PAD) related to normal operation of loops with lead-bismuth coolant.

#### УДК 681.128:538.4

Electromagnetic Flowmeters for Lead-Bismuth Eutectic Alloy\N.I. Loginov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 4 illustrations. - References, 7 titles.

Some methods of elimination of influence of contact electric resistance between a liquid lead-bismuth alloy and a stainless steel pipe on accuracy of measurement by the electromagnetic flowmeters are considered.

The constructions of the flowmeter permitting to realize these methods and providing the accuracy of flow measurement with an error 2,5...5% are offered. The method of measurement of the contact resistance is proposed, and experimental data on the contact resistance as a function of temperature and concentration of oxygen in alloy are published for the first time.

## УДК 530.1:536.4

Oxygen Inhibition of Structural Materials in Melts of Lead-Bismuth Eutectic and Lead \B.F. Gromov, G.S. Yachmenev, A.Eu.Rusanov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 8 pages, 3 tables. - References, 4 titles.

Experimental data related with influence of the concentration of dissolved oxygen on corrosion resistance of steels in a lead-bismuth alloy of an eutectic composition and in the lead melt are represented. It is shown, that at fixed concentration of oxygen dissolved in coolant steel is passivated: the protective oxide film  $Me_3O_4$ ,  $Me_2O_3$  (where  $Me_3O_4$ , where  $Me_3O_4$ ) (where  $Me_3O_4$ ) formes on its surface. The oxide film essentially hampers the action of aggressive liquid-metal medium on a material. The most effective influence on protective properties of an oxide film renders a steel doping of steel with silicon (~1÷3 % by mass).

## УДК 669.884:539.12

Lithium in the Problem of Solar Neutrino \M.N. Arnoldov, A.V. Kopylov, I.V. Orehov, V.V. Petuhov, Eu.A. Janovich; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 2 tables, 1 illustration. - References, 7 titles.

The problems of detection of the solar neutrino of intermediate energies by means of the metallic lithium detector is discussed in the paper. The posibility of extraction the product of neutrino-lithium interaction, i.e. beryllium-7 from lithium, by filtering of lithium at temperature close to its melting temperature are described.

#### УДК 621.039.534

Extraction of Microquantities of Beryllium from Aqueous Solutions of Lithium \G.Ja. Novikova, V.V. Petuhov; Editorial