

КОРРОЗИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В РАСПЛАВАХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ ПРИ ОТМЫВКЕ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ НАТРИЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В.С. Наумов

Филиал ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Обнинск



Результаты исследований ИК- и КР-спектров растворов-расплавов эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов с добавками нитрата и карбоната кальция (без добавления натрия) позволили зафиксировать колебания NO_3^- и CO_3^{2-} -групп симметрии D_{3h} . При введении металлического натрия в расплавы кислородсодержащих солей не отмечено характерных частот NO_2^- -группы или колебания CO_3^{2-} группы, что свидетельствует о полном окислении щелочного металла и восстановлении нитратной группы до диоксида азота, а в карбонатных солях – до диоксида углерода.

Получены результаты по удельной коррозии и скорости коррозии ряда конструкционных сталей, используемых для изготовления узлов оборудования быстрых реакторов, в расплавах и соответствующих твердых плавах солевых смесей. Максимальная скорость коррозии испытанных сталей не превышала 6 г/м²·ч. Все испытанные стали по результатам проведенных исследований можно отнести к группе стойких материалов.

Ключевые слова: окисление, жидкометаллический теплоноситель, коррозия сталей, ИК- и КР-спектры, колебания NO_3^- - и CO_3^{2-} -групп, расплавы солей.

Key words: oxidation, liquid metal coolant, steel corrosion, IR- and RS-spectra, oscillations of NO_3^- and CO_3^{2-} -groups, salt melts.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы радиационно-безопасных условий эксплуатации и консервации реакторов с натриевым теплоносителем по окончании срока службы связаны с отмывкой оборудования от радиоактивного натрия и переработкой отходов теплоносителя для захоронения.

В настоящее время в реакторах на быстрых нейтронах топливные сборки и холодные ловушки примесей чаще отмывают от натриевого теплоносителя водно-вакуумным способом с порционной подачей воды в предварительно отвакуумированные емкости отмывки [1] или водяным туманом, этиловым спиртом, расплавленным свинцом, дистилляцией в вакууме и т.д. [2, 3]. Такие способы переработки радиоактивных отходов на растворами спиртов и щелочей создают большие

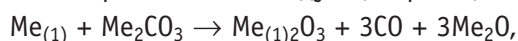
объемы отходов с высокой стоимостью обработки и захоронения. Сокращению объема таких отходов посвящены работы, в которых удаление радиоактивных веществ проводили низкотемпературными расплавами кислых фосфатов [4].

В ходе проведения поисковых работ по дезактивации образцов нержавеющей трубы пробоотборника первого контура БН реактора расплавами смесей хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов нами было показано, что они удаляют отходы жидкометаллического теплоносителя и 93–96% радионуклидов, не оказывая существенного коррозионного воздействия на сталь. Для систематического изучения коррозионного воздействия расплавленных солей на различные марки нержавеющей сталей был проведен отдельный цикл исследований на реальных образцах твэлов с применением двух методик: погружение образцов в солевой расплав с выдержкой в нем в течение 10–20 ч и заливка образцов солевым расплавом с последующей выдержкой в нем 30 сут при температуре 300°C.

В ходе работы исследовались спектроскопические свойства растворов-расплавов на основе эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов с добавками нитрата и карбоната кальция, используемых для окисления металлического натрия, и проводились коррозионные испытания конструкционных сталей марок X18H10T, ЭИ-847, ЭП-172 и ЭП-450 в таких расплавах в жидкой солевой фазе и застывшем плаве. Использование нитратов и карбонатов щелочноземельных металлов было обусловлено тем, что нитраты и карбонаты щелочных металлов при высокой температуре легко разлагаются.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно, что металлы корродируют в расплавах хлоридов щелочных металлов в отсутствие каких-либо посторонних окислителей, а в присутствии даже следов кислорода коррозия металлов резко возрастает [5, 6]. В основе коррозии лежат электрохимические процессы [7, 8], скорость которых контролируется диффузией окислителей к поверхности металла и продуктов коррозии в объем расплава, а процесс протекает в условиях, близких к термодинамическому равновесию [9–11]. Для хлоридных расплавов известно: чем выше активность металла и чем ниже ионизационный потенциал, тем выше скорость коррозии [5]. При этом коррозия компонентов металлов нержавеющей сталей в расплавах карбонатов щелочных металлов вероятнее всего протекает по следующей реакции:



при этом хром, являющийся одним из компонентов этих сплавов, практически не переходит в солевую фазу [12, 13].

В последние годы интерес к исследованию коррозионной стойкости легированных сталей в расплавах галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) обусловлен разработкой процессов трансмутации актиноидов отработавшего ядерного топлива в электроядерных установках с жидкосолевой зоной [14–16]. Однако проведенный анализ данных показывает, что в литературе практически отсутствуют работы по коррозии легированных сталей в расплавах хлоридов щелочных металлов с добавками кислородсодержащих солей.

Поскольку индивидуальные ГЩМ имеют высокую температуру плавления, то для проведения технологических процессов наибольшее применение находят бинарные, тройные и четырехкомпонентные смеси этих солей, обладающие существенно более низкой температурой плавления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований готовили эвтектические смеси хлоридов щелочных металлов (NaCl-CsCl , NaCl-KCl-LiCl , $\text{NaCl-KCl-CsCl-LiCl}$, а также NaCl-CaCl_2), являющихся основной предполагаемых составов для отмывки оборудования от жидкометаллического натриевого теплоносителя и переработки его отходов. Соли перед плавлением тщательно сушили, а в процессе плавления в атмосфере очищенного и осушенного аргона добавляли необходимое количество окислителя (5% нитрата или карбоната кальция). Внесение навесок натрия в солевой расплав, находящийся в кварцевой ячейке, осуществляли при рабочей температуре, которая превышала температуру плавления в 1,1 раза. Кварцевую ячейку и предварительно приготовленные реактивы собирали в сухом перчаточном боксе с инертной атмосферой. Ячейку в сборе (с присоединенной ампулой, заполненной щелочным металлом) предварительно наполняли гелием. Начальное расчетное содержание металлического натрия, внесенного в солевой расплав, либо равнялось стехиометрическому содержанию окислителя 0,1–0,2 г, либо составляло 5–10% от его массы.

Так как скорость реакции металлического натрия с солью окислителя существенно выше скорости его взаимодействия с кварцем, нами не было отмечено существенной коррозии кварцевой юветы и не было зарегистрировано образования продуктов реакции кварца с натрием в солевом расплаве.

Исследования проводили методом колебательной ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) на ИК-спектрометрах Specord M80 (с областью регистрации $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) и спектрометре ДФС 24 с лазерным гелий-неоновым источником возбуждения (632,8 нм).

Образцы солей для регистрации ИК-спектров готовили в виде прессованных тонкослойных таблеток, а для снятия спектров комбинационного рассеяния (КР) в области $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ их помещали в стандартные герметичные юветы из комплекта спектрофотометра.

Используемые соли ГЩМ марки «ч, чда» предварительно сушили 1,5 ч при температуре 473–523 К и затем переплавляли, пропуская через расплав в течение 0,5–1 ч очищенный от примесей кислорода аргон. В качестве добавок солей окислителей использовали карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов марки «Х.Ч.».

Испытания проводили в расплавах солевых смесей, которые находились в тигле из оксида бериллия, а тигель находился в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере аргона. Исследуемые образцы сталей помещали над уровнем расплава на подвижной подвеске. При достижении рабочей температуры ($T_{\text{раб}} = 1,1 T_{\text{пл}}$), не нарушая герметичности ячейки, образцы опускали в расплав. После заданного времени выдержки их поднимали над расплавом для стекания остатков соли. Эксперименты по коррозионной стойкости проводили на образцах легированных сталей размером $10 \times 10 \times 0,8$ мм. Образцы сталей перед экспериментом промывали спиртом и дистиллированной водой, а затем высушивали. По окончании эксперимента образцы охлаждали в инертной атмосфере аргона, затем отмывали от солевого плава и сушили. Скорость взаимодействия сталей с расплавами определяли массгравиметрическим методом (по убыли массы образцов).

Для другой части образцов испытание их коррозии проводили путем заливки расплавом соли. Для этого образцы помещали в фарфоровые тигли и заливали на воздухе расплавом солей, а после охлаждения расплава до 473 ± 10 К выдерживали их при этих условиях в течение 720 ч. Величину коррозии определяли методом взвешивания образцов на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г до и после опытов. Продукты коррозии с образцов удаляли химическими реагентами, не

воздействующими на металл образца, а затем промывали дистиллированной водой и спиртом.

Использование гравиметрического метода исследования коррозионных процессов обусловлено тем, что предполагаемая технология отмычки оборудования от жидкометаллического теплоносителя основана на погружении деталей или узлов в ванну с соевым расплавом и, таким образом, методологически близка к рассматриваемой в данной работе. Наряду с этим в выбранном методе исследования электрохимические потенциалы, возникающие на поверхности сталей, близки к потенциалам саморастворения металла в данных электролитах. Кроме того, при использовании электрохимического метода исследования коррозии в данных средах и условиях проведения процесса требуется учет целого ряда одновременно протекающих сопутствующих факторов. Например, при высокой температуре увеличивается скорость электродных реакций, но одновременно понижается растворимость кислородсодержащих газообразных продуктов реакции окисления натрия карбонатными и нитратными группировками. Это приводит к обратному коррозионному эффекту – уменьшению скорости коррозии [17]. Вместе с тем использование электрохимического метода исследования коррозии приводит к разрушению образующейся на поверхности легированных сталей защитной пленки и вследствие этого нарушению естественных условий процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

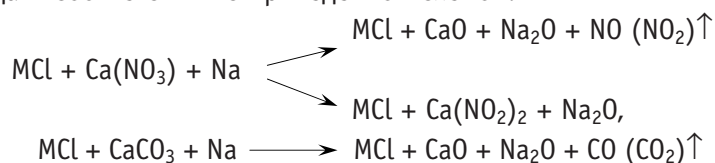
Взаимодействие расплавленных солей с жидкометаллическим теплоносителем

В спектрах КР солевой системы $\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{LiCl}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{Na}$ зафиксированы частоты скелетных колебаний смеси солевого расплава в отсутствие натрия в области 300 см^{-1} . В отдельных образцах расплавов нитратов в спектрах КР и ИК выявлено снятие вырождения с E' -типов в некоторых нитратах, а также регулярные изменения всех основных частот NO_3^- с изменением размера катиона. Так в КР-спектрах системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LiCl}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ отсутствует линия валентного колебания $\nu_3(E)$ [18], однако появляются две линии 1051 и 1068 см^{-1} вместо одной (1066 см^{-1}) в спектре $\text{KCl}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Это может свидетельствовать о том, что в результате обменного взаимодействия NO_3^- - и Cl^- -ионов в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LiCl}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ между катионами Ca^{2+} и M^+ (M – катион щелочного металла) фиксируется координация NO_3^- как ионами Ca^{2+} , так и щелочных металлов. Поскольку в спектре $\text{KCl}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ проявляется линия с частотой 1066 см^{-1} , то близкую ей по частоте линию 1068 см^{-1} в спектре $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LiCl}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{Na}$ следует отнести к координации NO_3^- – катионами Ca^{2+} , а линию 1051 см^{-1} к координации NO_3^- – катионами щелочных металлов.

Введение металлического натрия в систему $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LiCl}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вызывает уменьшение интенсивности линии с частотой 877 см^{-1} , относящейся к колебанию $\nu_2(A_2'')$. В отличие от системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{Na}$, в КР-спектрах которой наблюдали расщепление линии колебания $\nu_1(A_1')$ на 1051 и 1068 см^{-1} , в КР-спектрах расплавов $\text{NaCl}-\text{CsCl}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{Na}$ зафиксировано расщепление линии колебания $\nu_2(A_2'')$ на 886 и 870 см^{-1} . Это расщепление обусловлено введением металлического натрия. В области до 500 см^{-1} зафиксированы скелетные колебания только частиц солевого расплава. Проявляющиеся в ИК-спектре линии с частотой 1645 см^{-1} предположительно можно отнести к деформационным колебаниям $\text{H}-\text{OH}$. Линии, зафиксированные в ИК- и КР-спектрах, свидетельствуют о наличии в образцах нитрат-группы NO_3^- симметрии D_{3h} .

Сравнение частот ИК и КР изученных спектров с литературными данными позволяет сделать вывод о том, что в спектрах системы NaCl-CaCl+5% CaCO₃ введение металлического натрия вызывает уменьшение интенсивности полос при 708 и 645 см⁻¹ группы CO₃²⁻.

Анализ изученных спектров показывает, что количество металлического натрия, вводимого в расплавы, не вызывает существенного изменения в строении кислородсодержащих частиц расплава, фиксируемых методами колебательной спектроскопии. Интерпретация полученных ИК- и КР-спектров кислородсодержащих групп NO₃⁻ (или CO₃²⁻), проведенная методом сравнительного анализа, показывает, что процесс окисления натрия кислородсодержащей группой идет с образованием нитрита, а при более глубоком восстановлении оксида азота или оксида (диоксида) углерода в соответствии с приведенной схемой:



где MCl обозначает наличие в расплаве смеси хлоридов щелочных (или щелочно-земельных) металлов.

При стехиометрическом равенстве концентрации натрия концентрации кислородсодержащих группировок в ИК- и КР-спектрах солевых систем мы не наблюдали наличия полос NO₂ или CO₂, что свидетельствует о полном окислении натрия кислородсодержащими компонентами расплава.

Коррозия сталей в расплавленных солях

В таблице 1 представлены скорости коррозии, а на рис. 1–3 – значения коррозии испытанных сталей в расплавленных смесях хлоридов. После выдержки в расплаве образцы были покрыты плотным слоем темно коричневого цвета отложений солей металлов, входящих в состав стали. Из таблицы 1 видно, что во всех солевых расплавах высокая скорость коррозии образцов наблюдается в течение первых пятнадцати минут, а после 2–3 ч становится примерно постоянной. Наибольшую скорость коррозии во всех использованных расплавах солей имеет сталь X18H10T.

Снижение скорости коррозии сталей (табл. 1) связано с избирательным растворением в образцах хрома и железа и последующим проявлением на поверхности образцов тонкой защитной пленки, обогащенной легирующими компонентами, такими как Ni, Mo, Nb и т.д. Высокая скорость коррозии стали X18H10T обусловлена содержанием в ней хрома и отсутствием таких компонентов как Mo и Nb, что согласуется с данными работ [8, 9, 19–21]. В работах [8, 9] показано, что хром корродирует значительно быстрее, чем железо, а в [19–21] отмечено, что в расплавленных хлоридах происходит разрушение поверхностного слоя стали, содержащей хром.

Сталь марки ЭИ-847 имеет в исследованных солевых системах наибольшую коррозионную стойкость, и даже сталь X18H10T, проявляющая в этих системах наибольшую коррозию, по результатам экспериментов и действующего ГОСТ можно отнести к группе стойких материалов.

Коррозия сталей в застывших солевых плавах

При отработке технологии очистки ТВС от остатков металлического теплоносителя, например, при их заливке в контейнере солевым расплавом, наряду с кор-

Таблица 1

Скорость коррозии образцов нержавеющей сталей в различных расплавах, г/м²·ч

Марка стали	Состав расплава, мол. %															
	NaCl(19)-KCl (36)-LiCl(55)								NaCl(56)-CaCl (44)							
	Время, ч								Время, ч							
	0,25	1,0	2,0	3,0	6,0	0,25	1,0	2,0	3,0	6,0	9,0	0,25	1,0	2,0	3,0	6,0
X18H10T	8,488	1,255	0,178	-0,03	0,027	0,3668	0,241	0,135	0,150	0,081	0,024	10,904	0,667	0,181	0,247	0,007
ЭП-847	2,116	0,393	0,114	0,139	0,015	1,160	0,107	-0,003	0,054	0,028	0,009	4,264	0,349	0,130	0,163	0,054
ЭП-172	3,340	0,679	0,272	0,197	0,102	1,516	0,057	0,121	0,117	0,041	0,052	4,624	0,760	0,255	-0,055	0,090
ЭП-150	3,956	0,816	0,427	0,051	0,112	2,260	0,099	0,197	0,152	0,013	0,032	5,716	0,556	0,225	0,256	0,042

Таблица 2

Результаты коррозионных испытаний образцов сталей при заливке

Эвтектическая смесь	Температура расплава соли при заливке, К	Условия испытаний		Показатели коррозии							
				X18H10T		ЭП-847		ЭП-172		ЭП-450	
		Время, ч	Время, ч	г/м ²	(г/м ² ·ч)·10 ⁴	г/м ²	(г/м ² ·ч)·10 ⁴	г/м ²	(г/м ² ·ч)·10 ⁴	г/м ²	(г/м ² ·ч)·10 ⁴
NaCl-KCl-LiCl	663	720	720	1,29	18	0,52	7	0,3	4,0	0,4	4,8
NaCl-KCl-LiCl+0,1 мас. % Ca(NO ₃) ₂	663	720	720	1,20	17	1,71	24	1,34	19	1,38	23
NaCl-CsCl	823	720	720	1,72	24	0,85	12	0,61	8	0,64	11
NaCl-CsCl+0,1 мас. % CaCO ₃	823	720	720	1,60	22	0,87	12	0,64	9	0,70	12
NaCl-CaCl ₂	873	720	720	1,73	24	0,95	13	0,62	8	0,66	11
NaCl-CaCl ₂ +0,1 мас. % Na ₂ CO ₃	873	720	720	1,70	24	0,53	7	0,65	9	0,71	12

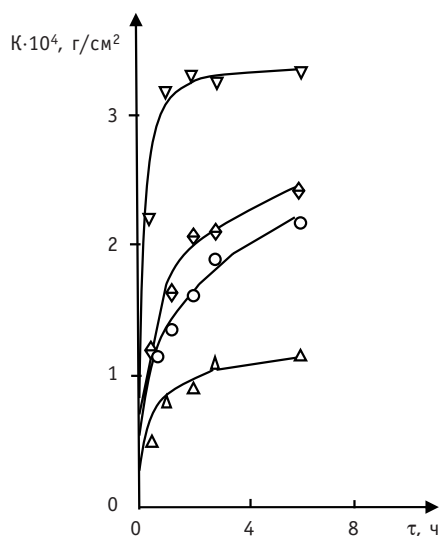


Рис. 1. Значения величин коррозии нержавеющей сталей в расплаве NaCl-KCl-LiCl при температуре 663 К: Δ – ЭИ-847; \circ – ЭП-172; \diamond – ЭП-450; ∇ – X18H10T

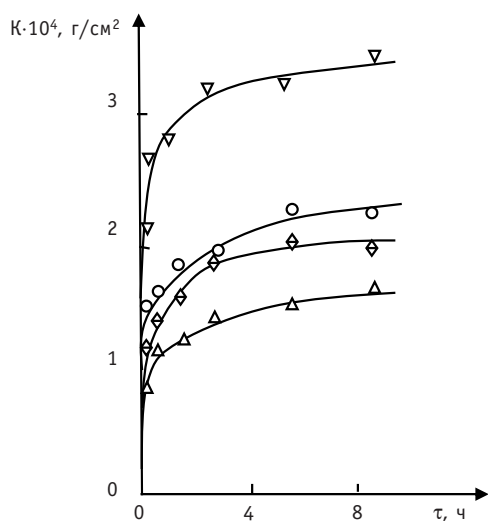
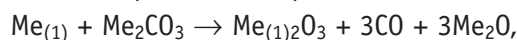


Рис. 3. Значения величин коррозии нержавеющей сталей в расплаве NaCl-CaCl₂ при температуре 873 К: Δ – ЭИ-847; \circ – ЭП-172; \diamond – ЭП-450; ∇ – X18H10T

вах с увеличением температуры и радиуса катиона расплавленной соли [9, 12, 19].

При заливке образцов смесями чистых хлоридов стойкость сталей повышается в ряду X18H10T, ЭИ-847, ЭП-172. Как было показано ранее, такая закономерность определяется составом легирующих добавок, имеющихся в этих сталях [12].

При введении в солевые смеси окислителей CaCO_3 и Na_2CO_3 коррозия компонентов сталей, вероятнее всего, протекает по реакции



где $\text{Me}_{(1)}$ – компоненты металлов стали, а Me – катион щелочного или щелочноземельного металла. Образующаяся на поверхности стали оксидная пленка в опре-

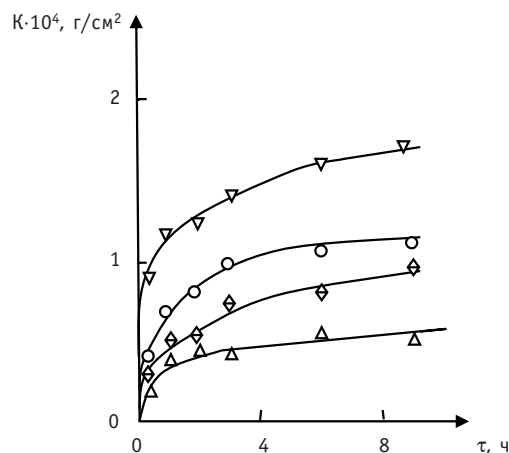
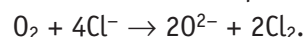


Рис. 2. Значения величин коррозии нержавеющей сталей в расплаве NaCl-CsCl при температуре 823 К: Δ – ЭИ-847; \circ – ЭП-172; \diamond – ЭП-450; ∇ – X18H10T

розией конструкционных нержавеющей сталей в чистых смесях ГЩМ было изучено влияние на процесс коррозии кислородсодержащих солевых добавок. В таблице 2 представлены средние значения коррозии при испытании образцов в различных по составу затвердевших эвтектических смесях.

При заливке образцов конструкционных материалов расплавами смесей хлоридов щелочных металлов без окислителя их коррозия происходит, в основном, за счет взаимодействия с молекулами кислорода воздуха, растворенными в солевом плаве, по реакции



Увеличение скорости коррозии сталей при переходе от эвтектической смеси NaCl-KCl-LiCl к NaCl-CsCl и NaCl-CaCl₂ связано с увеличением температуры заливки от 663 до 823 и 873 К, что соответствует возрастанию скорости коррозии сталей в хлоридных расплавах

деленной степени пассивирует металл, превращая его в индифферентную к солевому расплаву поверхность. Формирование оксидного слоя на поверхности нержавеющей стали завершается через два часа [22].

При содержании в смеси $\text{NaCl-KCl-LiCl} + 0,1 \text{ мас.}\% \text{ Ca(NO}_3)_2$ коррозия сталей ЭИ-847 и ЭП-172 в этой смеси в несколько раз выше по сравнению с их коррозией в солевых композициях без добавки окислителя. Такое изменение коррозии сталей может быть обусловлено только высокой окислительной способностью анионов NO_3^- в соответствующих плавах.

Однако все марки сталей, испытанные в данных солевых системах как без добавки, так и с добавкой кислородсодержащих солей, можно отнести к группе коррозионно-стойких материалов.

ВЫВОДЫ

Во всех растворах-расплавах, содержащих нитрат и карбонат кальция (без добавления натрия), зафиксированы колебания NO_3^- - и CO_3^{2-} -групп симметрии D_{3h} . Влияние различного катионного состава расплавленных солевых систем проявляется в небольших различиях положения полос деформационных и валентных колебаний, а также частот скелетных колебаний частиц расплава-растворителя.

При введении металлического натрия в расплавы кислородсодержащих солей в стехиометрическом количестве, равном содержанию кислородсодержащих групп в нитратных или карбонатных системах в ИК- и КР-спектрах, нами зарегистрировано существенное уменьшение интенсивности характерных частот NO_2^- -группы или колебания CO_3^{2-} -группы. Это свидетельствует о полном окислении щелочного металла и восстановлении нитратной группы в процессе окисления натрия до диоксида азота, а при использовании карбонатных солей – до диоксида углерода.

Проведение в расплавах-растворителях смесей галоидных солей реакции окисления щелочного металла с избытком нитрата или карбоната щелочноземельного металла позволяет исключить процесс возгорания щелочного металла, снизить объем твердых захораниваемых отходов в 3–5 раз, сделать процесс переработки отходов щелочных металлов более безопасным и рекомендовать солевые композиции для использования в технологических операциях и процессах по нейтрализации щелочных металлов и переработке их отходов.

Несмотря на то, что скорость наименее коррозионно-стойкой стали Х18Н10Т в расплавах имеет величину $10,9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, все изученные стали относятся к группе стойких материалов; хранение образцов нержавеющей стали, залитых расплавами солей с добавками кислородсодержащих солей (до 1%) на воздухе в течение 720 ч, не приводит к существенному увеличению их коррозии.

Литература

1. Штында Ю.Е., Корольков А.С. Разработка технологии и удаление накопленных радиоактивных примесей из двух холодных ловушек примесей контура БОР-60/В сб.: «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей (ТЕПЛОФИЗИКА-2009)»/Тезисы докл. межведомственного семинара. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2009. – С. 88-89.
2. Rodriguez G., Frith R., Berte M. General Review of the Decommissioning of Liquid Metal Fast Reactors (LMFRs) in France/In : IAEA Technical meeting on Operational and decommissioning experience with fast reactors/Abstracts. – France: Cadarache, 2002. – P. 58-59.
3. Скоморохова С.Н., Кочетков Л.А., Богданович Н.Г., Коновалов Э.Е. и др. Особенности обращения с радиоактивными отходами БН-реакторов со щелочными ЖМТ/В сб.: «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей (ТЕПЛОФИЗИКА-2009)»/Тезисы докл. межведомственного семинара. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2009. – С. 14-15.
4. Pat. 2511112/ФРГ, Publ. 23.09.76, МКИ G23g1/28 (Gesellschaft für Kernforschung mbH)

Menzenhauer P., Borgstedt U., Stamm H.H. et al. – Experience with Cleaning of Sodium – Wetted Components and Decontamination at Nuclear Research Centre Karlsruhe. – In.: Sodium Removal and Decontamination, Richland, USA, 1978, IWGFR/23, P. 30-37.

5. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука, 1972. – 247 с.

6. Arenas M.F., Reddy R.G. Corrosion of steel in ionic liquids//J. Min. Met. 2003. – V. 39. – №1-2B. – P. 81-91.

7. Красильникова Н.А., Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлического циркония в расплавах хлоридов щелочных металлов, насыщенных хлористым водородом//Труды Ин-та электрохим. УФАИ СССР. – Свердловск, 1970. – Вып. 15. – С.102-108.

8. Смирнов М.В., Красильников Н.А., Озеряная И.Н. Взаимодействие железа с чистыми хлоридами щелочных металлов и с растворами в них хлористого водорода//Труды Ин-та электрохим. УФАИ СССР. – Свердловск, 1970. – Вып. 16. – С.78-81.

9. Красильников Н.А., Озеряная И.Н., Смирнов М.В. Взаимодействие металлического хрома с расплавленными хлоридами натрия, калия и их эквимольной смесью//Труды Ин-та электрохим. УФАИ СССР. – Свердловск, 1973. – Вып. 18. – С.119-121.

10. Mohanty B.P., Shores D.A. Role of Chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloys. Part I: Experimental studies//Corros. Sci. – 2004. – V. 46. – № 12. – P. 2893-2907.

11. Shores D.A., Mohanty B.P. Role of Chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloys. Part II: Thermochemical model studies//Corros. Sci. – 2004. – V. 46. – № 12. – P. 2909-2924.

12. Манухина Т.И., Озеряная И.Н., Финкельштейн С.Д. Взаимодействие хрома с расплавленными карбонатами щелочных металлов/В сб.: «Высокотемпературные электролиты». – Свердловск: АН СССР УНЦ, 1976. – Вып. 24. – С. 36-38.

13. Zeng C.L., Wu W.T. Corrosion of Ni-Ti alloys in the molten (Li,K)₂CO₃ eutectic mixture// Corros. Sci. – 2002. – V. 44. – № 1. – P. 1-12.

14. Naumov V.S., Bychkov A.V., Tomilin S.V., Chistyakov V.M. et al. Interreaction of Actinide and Rare-Earth Elements Fluorides with Molten Fluoride Salts and Possibility of Their Separation for ADTT Fuel Reprocessing/In: Proceedings of the Second Internat. Confer. on Accelerator-Driven Transmutation Technology and Applications. – Kalmar, Sweden, 1996. – P. 1144-1153.

15. Ажажа В.М., Бакай А.С., Бобров Ю.П., Вирич В.Д. и др. Коррозионная стойкость жаропрочного никелевого сплава в расплавах фторидных солей/В сб.: «Вопросы атомной науки и техники». Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – Вып. 4. (87). – С. 74-81.

16. Игнатъев В.В., Суренков А.И., Гнидой И.П., Федулов В.И. и др. Исследование скорости коррозии сплавов на основе никеля во фторидных расплавах//Атомная энергия. – 2006. – Т. 101. – Вып.4. – С. 278-286.

17. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 347 с.

18. Наумов В.С. ИК- и КР- спектры взаимодействия щелочного металла с нитратами и карбонатами щелочноземельных металлов в расплавах хлоридов щелочных металлов//ЖНХ. – 2010. – Т. 55. – Вып. 10. (В печати).

19. Соломатин В.Е., Корнилов Н.И., Илющенко Н.Г. Взаимодействие железа и никеля в расплавленной эквимольной смеси хлоридов калия и натрия//Труды Ин-та электрохим. УФАИ СССР. – 1970. – Вып. 15. – С.92-96.

20. Степанов С.И., Качина-Пулло Е.Б. Коррозия сталей и никель хромовых сплавов в смесях расплавленных хлоридов. //ЖПХ. 1962. Т. 35. Вып. 12. С. 1852-1857.

21. Павлов В.В. Поведение конструкционных материалов и легирующих элементов титановых сплавов в хлоридных расплавах//Металургия/Ред. Пожус В.И. – Запорожжя, 2008. – Вып. 17. – С. 80-85.

22. Пенягина О.П., Озеряная И.Н., Шаманова Н.Д., Антонов Б.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение нержавеющей сталей 1Х18Н10Т и 1Х17Н2 в расплавленных карбонатах/В сб.: «Физическая химия солевых расплавов и твердых электролитов». – Свердловск: АН СССР УНЦ, 1978. – Вып. 26. – С. 48-54.

Поступила в редакцию 23.03.2010

The method of calculation procedure of fluctuations of a working substance due to impulsive disturbance at pressure is worked out. There are the results of calculation of frequency of own fluctuations of a working substance in the equipment of the second contour of the atomic power station with VVER-1000, quality factors of oscillatory contours, attenuation coefficient of fluctuations in these contours, and also dynamic loading on distribution plate, appearing as a result by closing the lock valve in front of the turbine. The received data define character and quantitative dependences of dynamic nonprojective loading on elements of construction of the equipment. Results of research can be used at designing and operation of the atomic power station with VVER-1000 and are intended for specification of estimations of a residual resource, and also for increase in a design service life.

УДК 621.039.73: 621.039.526

Oxidation of Liquid Metal Coolant and Steel Corrosion Wastes during Equipment Washing with Salt Melts \V.S. Naumov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 9 pages, 2 tables, 3 illustrations. – References, 22 titles.

Oscillations of NO_3^- and CO_3^{2-} groups with D_{3h} symmetry were detected based on the IR- and RS-spectrum analysis in the solution melts of eutectic mixtures of alkaline metal chlorides containing calcium nitrate and carbonate additives in the absence of sodium. Characteristic frequencies of NO_3^- – group or oscillations of CO_3^{2-} group were not identified on incorporation of metallic sodium into the melts of oxygen-containing salts. This observation proves complete oxidation of the alkaline metal and nitrate group reduction to nitrogen dioxide or carbon dioxide in the carbonate salts.

The data on specific corrosion and corrosion rates were obtained for a series of construction steels contained in the salt mixture melts and corresponding solidified flux intended for manufacturing the equipment of fast reactors. Maximum corrosion rate of the tested steels did not exceed $6 \text{ g/m}^2\text{h}$. All the steels tested in the course of the conducted research can be referred to the group of resistant materials.

УДК 621.039.58

Optimization of Conditions Thermomechanical Loading Steam Generators of the PWR for Management for their Services \M.A. Trofimov, D.A. Usanov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 8 pages, 9 illustrations. – References, 5 titles.

Results of researches thermal loading elements of steam generators of the atomic power station with PWR are resulted. The technique of monitoring of thermodynamic conditions of steam generators is developed. Actions for decrease thermomechanical loading critical elements of steam generators are offered.

УДК: 546.791:544.174.2

The Formation and Behaviour of Uranium (V) Species in Chloride Melts \D.E. Aleksandrov, V.A. Volkovich, B.D. Vasin, D.S. Maltsev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 8 pages, 1 table, 6 illustrations. – References, 15 titles.

Uranyl-containing melts can be employed for producing fresh and reprocessing spent nuclear fuel using pyrochemical methods. U(V) species are the intermediates formed during the reduction of UO_2^{2+} ions. Possible reactions resulting in the formation of uranium (V) ions in alkali chloride melts are considered. The results of the experimental studies of the reaction of molybdenum with uranyl-containing melts based on LiCl, NaCl-KCl, 3LiCl-2KCl and NaCl-2CsCl at 550–850°C are presented. The reaction leads to the formation of $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ ions and solid uranium dioxide, the ratio of these products is determined by temperature and cationic composition of the melt.

УДК 621.039.54: 519.6

Peculiarities of the Thermal Mode of Underground Isolation Facility for Heat Generating Materials (Container Option) \P.V. Amosov, A.V. Podshivalova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 8 pages, 1 table, 4 illustrations. – References, 12 titles.

The research results obtained by the numerical modelling of thermal mode for underground long-term storage facility of spent nuclear fuel (container option) have been presented. The analysis of temperature maximum values in model areas with variation of heat conductivity coefficient in the area of source and air flow in the mine workings has been carried out. The peculiarities of temperature spatial distribution in the model areas have been specified; the compliance with the requirements of thermal safety of facility operating has been shown for laminar mode of airing.