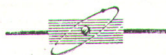


4. Ш. Ш. Ибрагимов, В. С. Ляшенко, А. И. Завьялов. «Атомная энергия», 8, 413 (1960).
5. D. Harries. Nucl. Power, 5, 97, 142 (1960).
6. М. М. Воронин и др. «Атомная энергия», 8, 514 (1960).
7. А. И. Лейпунский и др. См. [2], т. 2, стр. 215.
8. А. И. Лейпунский и др. «Атомная энергия», 11, 498 (1961).
9. Ш. Ш. Ибрагимов, В. С. Ляшенко. «Физика металлов и металловедение», 10, 84 (1960).



УДК 621.039.548.5:
621.039.53

Коррозионная агрессивность растворителей тепловыделяющих элементов по отношению к конструкционным материалам

М. М. Куртенов, Е. Н. Миролюбов

В статье рассматривается коррозионная стойкость конструкционных материалов в кипящих растворах азотной, серной и плавиковой кислот, а также азотной кислоты с добавками фторидов применительно к технологическому процессу растворения тепловыделяющих элементов. Полученные данные о природе коррозионной агрессивности растворителей тепловыделяющих элементов по отношению к конструкционным материалам позволяют более обоснованно подходить к выбору материалов и методов защиты реакторов-растворителей от коррозии.

Многочисленные технологические схемы переработки тепловыделяющих элементов предусматривают применение весьма агрессивных в коррозионном отношении растворов.

В качестве растворителей оболочек и сердечников различного типа тепловыделяющих элементов применяются кипящие растворы азотной кислоты, азотной кислоты с небольшими добавками фторидов, а также растворы плавиковой и серной кислот [1].

Знание природы коррозионной агрессивности различных растворителей тепловыделяющих элементов — весьма важный фактор для правильного выбора конструкционных материалов при изготовлении реакторов-растворителей. Однако в опубликованных работах этому вопросу не уделено достаточного внимания.

В настоящей статье на основании всестороннего исследования процессов коррозии конструкционных материалов показаны степень коррозионной агрессивности растворителей тепловыделяющих элементов, возможность ее изменения в условиях работы реактора-растворителя, а также высказаны соображения относительно механизма коррозии конструкционных материалов в указанных выше раство-

Общая коррозионная характеристика металлических конструкционных материалов

Из опубликованных за последние годы работ [2—5] следует, что коррозия большинства металлов и сплавов в различных растворах характеризуется некоторой общей зависимостью установившейся скорости растворения от потенциала (рис. 1). На диаграмме, соответствующей этой общей зависимости, можно выделить характерные области потенциалов, для каждой из которых растворение материалов имеет свои особенности.

Процесс коррозии в области активного состояния (I) характеризуется ростом скорости растворения при увеличении потенциала. В области частичной заpassивированности (II), наоборот, отмечается уменьшение скорости коррозии с ростом потенциала. В области устойчивого пассивного состояния (III) скорость коррозии имеет минимальное значение и не зависит от потенциала, что обусловлено химическим растворением окисной пассивной пленки. В области перепассивации (IV) отмечается новое возрастание скорости коррозии, вызванное окислением защитной пассивной пленки до высших, более легко растворимых окислов. В области перепассивации скорость коррозии при увеличении потенциала растет.

Величины разграничивающих перечисленные области потенциалов пассивирования ($\Phi_{\text{пас}}$), активирования (Φ_a) и перепассивации ($\Phi_{\text{перепас}}$), а также анодной поляризуемости в активном состоянии ($\text{tg } \beta$) зависят от природы материала, температуры и содержания в растворе ионов водорода.

Из изложенного следует, что особенности коррозионного поведения конструкционных

материалов в реальных условиях эксплуатации (величина коррозии, характер ее изменения с ростом потенциала и механизм процесса) должны определяться тем, в какой из указанных областей будет находиться стационарный потенциал материала. Нахождение этого потен-

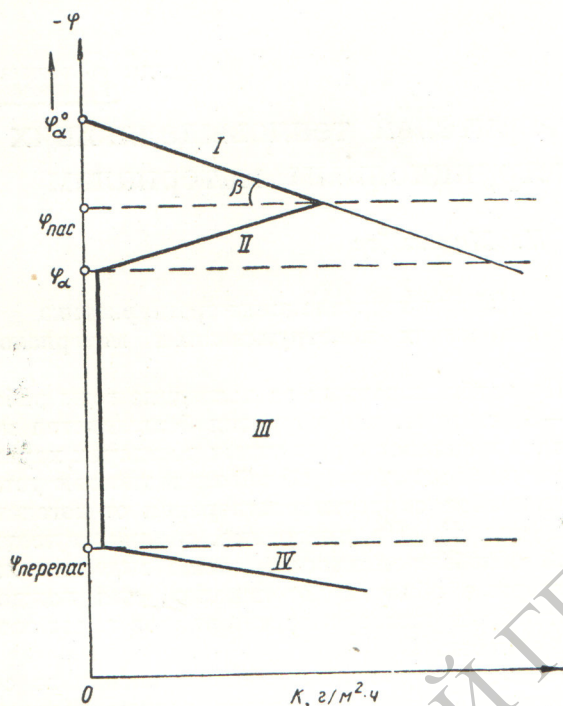


Рис. 1. Схема зависимости скорости коррозии K конструктивных материалов от их потенциала в областях:

I — активного состояния; II — частичной пассивированности; III — устойчивого пассивного состояния; IV — перепассивации.

циала в агрессивной среде в той или иной области потенциалов зависит от природы окислительно-восстановительных равновесий в растворе, концентрации окислителя и перенапряжения процесса его восстановления на различных по составу материалах.

Растворы азотной кислоты

Для растворения различного типа теплообменников элементов применяются растворы азотной кислоты (HNO_3) различных концентраций вплоть до $15,8 \text{ M}$ [1, 6]. В качестве конструктивных материалов для аппаратуры с использованием азотнокислых растворов широко применяются хромоникелевые стали типа 18-8. В растворах HNO_3 концентрацией до 16 M скорость коррозии стали этого типа при темпе-

ратурах до 100°C не превышает $0,2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{ч}$ [7], так как стационарный потенциал коррозии сталей соответствует области пассивного состояния. Однако при температуре кипения коррозионная агрессивность растворов HNO_3 значительно повышается и при концентрации кислоты выше $6-8 \text{ M}$ скорость коррозии сталей резко возрастает (рис. 2). Очевидно, при таких

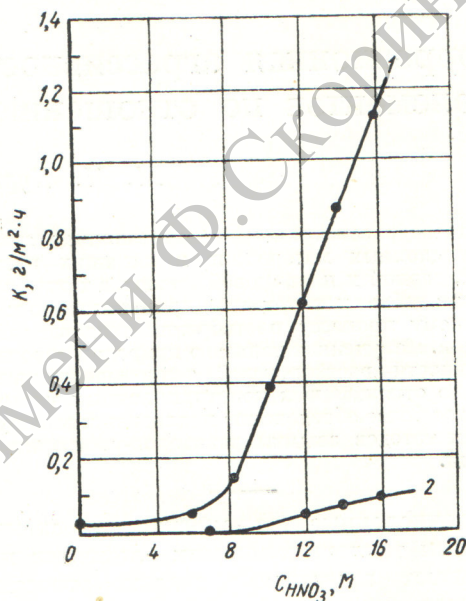


Рис. 2. Скорость коррозии стали 18-8 с титаном в зависимости от концентрации растворов HNO_3 и температуры: 1 — температура кипения; 2 — 60°C .

концентрациях окислительно-восстановительный потенциал среды уже превышает потенциал нарушения пассивного состояния стали в области положительных значений ($\phi_{\text{редox}} > \phi_{\text{перепас}}$) и коррозия стали по механизму перепассивации становится термодинамически возможной. При смещении потенциала стали в 14 M растворе HNO_3 от стационарного в область отрицательных значений скорость коррозии убывает (рис. 3), что является характерным для коррозии по механизму перепассивации.

Анализ многочисленных литературных данных о коррозии нержавеющей стали типа 18-8 в кипящих концентрированных растворах HNO_3 (в основном $10-14 \text{ M}$) [7-12] и результатов проведенных экспериментов приводит к выводу, что процесс коррозии в этих условиях идет с преимущественным катодным контро-

лем* за счет заторможенности процессов восстановления HNO_3 до азотистой кислоты и N_2O_4 . Учитывая, что восстановление HNO_3 до азотистой кислоты и N_2O_4 автокатализируется азотистой кислотой [13, 14], а следовательно, и окислами азота, находящимися с HNO_2 в быстро устанавливающимся равновесии, становятся понятными причины сильного возрастания скорости коррозии сталей в концентрированных растворах HNO_3 при насыщении кислоты окислами азота [10], накоплении

цесса, например, при удалении из кислоты окислов азота потенциал уменьшается и скорость коррозии падает.

Следует иметь в виду, что при контактировании с растворяющимися в кипящих концентрированных растворах HNO_3 тепловыделяющими элементами в условиях реакторов-растворителей нержавеющие стали должны корродировать

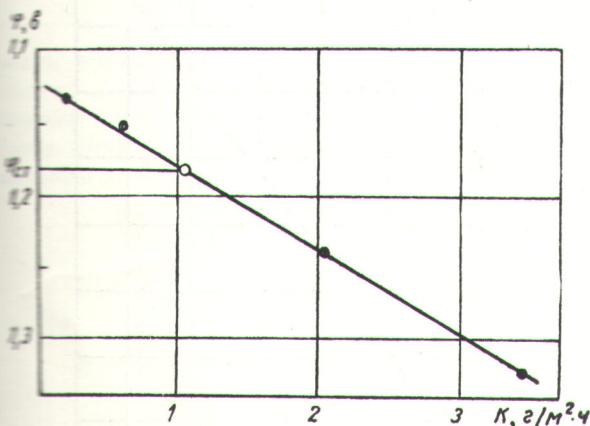


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии стали 18-8 от титаном в кипящем 14 М растворе HNO_3 от потенциала.

в ней продуктов коррозии стали (Fe^{3+} , Cr^{6+} и др.) [8, 9], способных катодно восстанавливаться, а затем окисляться HNO_3 с образованием окислов азота. Ускорение коррозии сталей в этих случаях является следствием растворения катодного процесса восстановления HNO_3 , так же как и при контактировании сталей с металлами, имеющими низкое перенапряжение восстановления HNO_3 (контактирование с платиной в 12 М HNO_3 при кипении усиливает коррозию стали 1Х18Н9Т в 50 раз). Наблюдаемые факты можно пояснить при помощи коррозионной диаграммы, изображенной на рис. 4. Подобные диаграммы широко используются в работах по коррозии [15, 16]. Из диаграммы видно, что с облегчением катодного процесса за счет накопления в растворе продуктов коррозии или наличия в кислоте окислов азота, а также за счет контакта с платиной потенциал коррозии смещается к положительным значениям и скорость коррозии увеличивается. С затруднением катодного про-

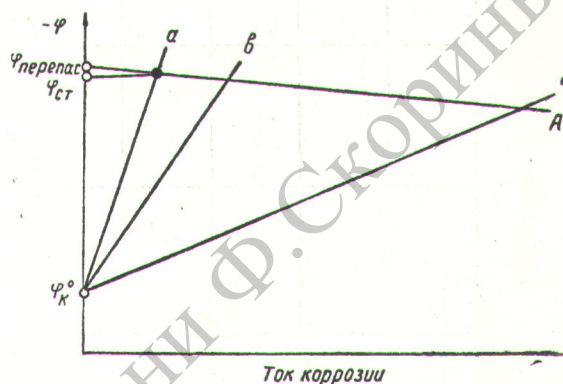


Рис. 4. Коррозионная диаграмма для сталей типа 18-8 в кипящих концентрированных растворах HNO_3 : $\varphi_{\text{перепас}}$ — анодная кривая. Положение катодных кривых в случае: φ_K^a — отсутствия в растворе окислов азота; φ_K^b — наличия в растворе продуктов коррозии; φ_K^c — контакта с платиной.

с меньшими скоростями, чем в отсутствии контакта с растворяющимися металлами. Несомненно, такой эффект замедления скорости коррозии будет наблюдаться только в том случае, если потенциал растворения тепловыделяющего элемента в данном растворе будет более отрицательным, чем потенциал нержавеющей стали, так как только в этом случае может иметь место катодная защита стали. Однако катодная поляризация нержавеющей стали в результате контактирования с растворяющимися в HNO_3 электроотрицательными металлами, например алюминием, может привести и к значительному возрастанию скорости коррозии стали. На рис. 5 приведены данные о коррозии стали 18-8 с титаном в кипящих растворах HNO_3 с добавками азотнокислой окисной ртути в том случае, когда эта сталь находится в контакте с растворяющимся алюминием. На 1 г алюминия приходилось 10 г кислоты; соотношение поверхностей алюминия и стали составляло 6 : 1. Из рис. 5 следует, что в 2 М кислоте скорость коррозии стали достигает 17 мг за операцию растворения, которая длится около 1 ч. Большая скорость коррозии создается вследствие

* Вблизи стационарного потенциала катодная поляризация значительно выше анодной.

смещения потенциала стали (за счет контакта с алюминием, растворяющимся при отрицательном потенциале, равном $-0,8$ в) в область, характеризующуюся растворением из активного

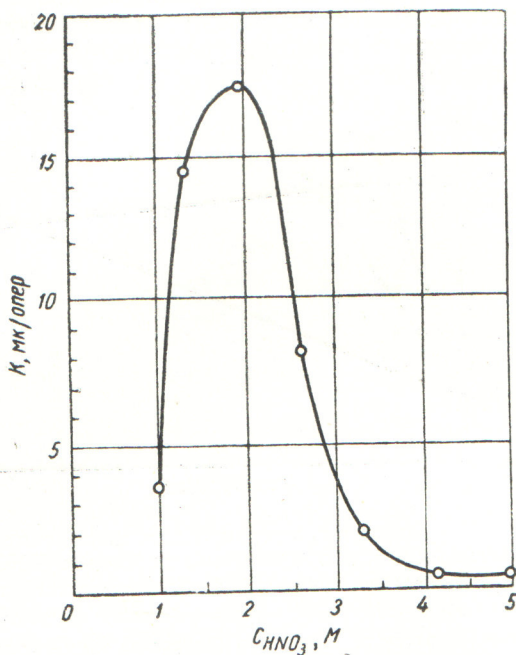


Рис. 5. Скорость коррозии стали 18-8 с титаном, контактирующей с алюминием при его растворении в кипящих растворах HNO_3 в присутствии 0,05% азотнокислой окисной ртути.

состояния. Аналогичный катодной поляризации эффект нарушения пассивного состояния нержавеющей сталей в растворах HNO_3 при контакте с электроотрицательными металлами был обнаружен и подробно изучен ранее [17—20].

Растворы плавиковой кислоты*

Растворы плавиковой кислоты (HF) применяются для растворения тепловыделяющих элементов из сплавов циркония с небольшим содержанием урана [1]. На основании изучения коррозионной стойкости различных металлов и сплавов в растворах HF многие исследователи выбрали монель-металл как наиболее стойкий конструкционный материал [1, 21—23]. Однако сведений о механизме коррозии монель-металла в растворах HF в литературе нет.

* Экспериментальная часть выполнена Н. Н. Бардиж.

Эксперименты показывают, что скорость коррозии монель-металла в объеме раствора HF на порядок величины ниже, чем скорость коррозии над раствором (рис. 6). Причем с увеличением концентрации кислоты и температуры скорость коррозии в объеме раствора и над

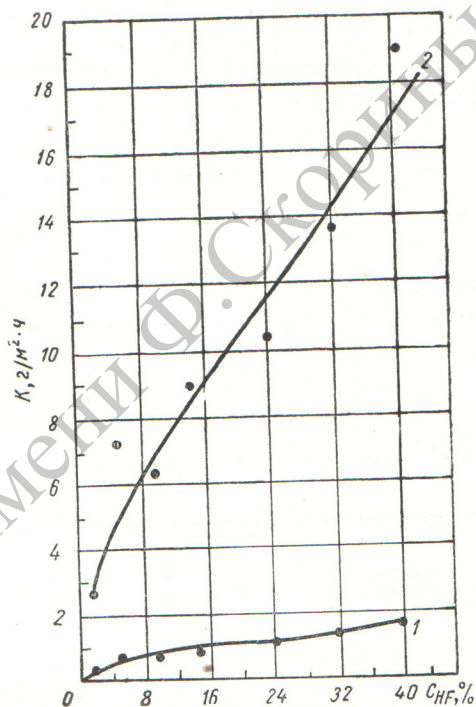


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии монель-металла от концентрации растворов HF при $90^\circ C$:

1 — в объеме раствора; 2 — над раствором.

раствором возрастает (рис. 7), но одновременно остается постоянной во времени. Аналогичные закономерности наблюдаются и при коррозии меди. Металлографический анализ образцов монель-металла, находившихся в контакте с кислотой в течение различных промежутков времени (рис. 8), показывает, что вначале на поверхности образцов образуются узкие трещины, которые со временем расширяются и, сливаясь друг с другом, приводят к сплошной неравномерной коррозии монель-металла.

Скорость коррозии монель-металла, как и меди в растворах HF , сильно зависит от состава газовой среды над раствором (табл. 1).

Пропускавшийся над раствором газ предварительно нагревался для сохранения изотермического режима опытов. Представленные в табл. 1 результаты, а также увеличенная ско-

Таблица 1

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии монель-металла в 20%-ной кипящей HF

Состав среды	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	
	в объеме раствора	над раствором
Воздух	0,96	15,05
Кислород	2,86	27,4
Аргон	0,05	0,09

рость коррозии над раствором, где по сравнению с объемом раствора облегчен доступ кислорода воздуха к поверхности металла, позволяют считать, что процесс коррозии монель-металла в растворах HF идет с кислородной де-

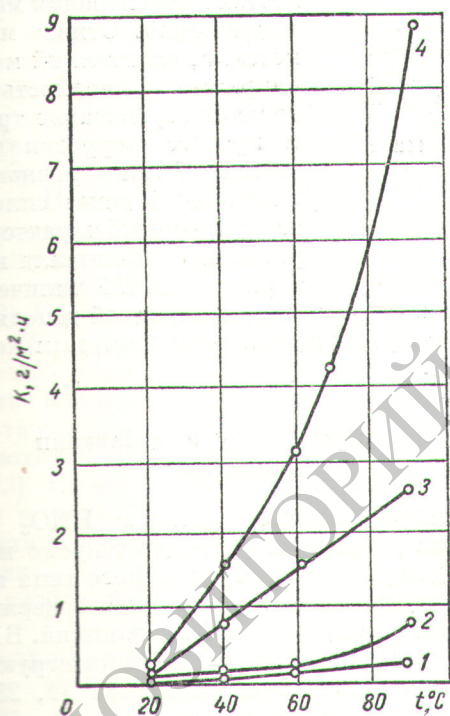


Рис. 7. Скорость коррозии монель-металла в растворах HF в зависимости от температуры:

1, 2 — в объеме раствора; 3, 4 — над раствором; 1, 3 — 1,6% HF; 2, 4 — 14,4% HF.

поляризацией с преимущественным катодным контролем. Процесс коррозии над раствором, который развивается в пленке (точнее под каплями сконденсировавшихся паров воды и кислоты), идет с большей скоростью, чем в объеме раствора, вследствие снятия катодного контро-

ля за счет лучшей аэрации корродирующей поверхности. Очевидно, если катодный процесс ионизации кислорода на металле, находящемся над раствором, протекает с меньшим перенапряжением, чем в объеме раствора, т. е. если металл над раствором является более эффективным катодом, то контактирование образца, находящегося в объеме раствора с другим полупогруженным образцом, должно вести к увеличению скорости коррозии первого образца, что подтверждается экспериментально (табл. 2).

Таблица 2

Скорость коррозии монель-металла и меди (г/м²·ч) в 20%-ной HF в объеме раствора в зависимости от наличия или отсутствия контакта с полупогруженными образцами

Температура, °C	Монель-металл			Медь		
	без контакта (Б)	с контактом (А)	А/Б	без контакта (Б)	с контактом (А)	А/Б
20	0,24	0,31	1,3	—	—	—
40	0,65	1,0	1,5	0,38	0,85	1,5
90	0,82	3,43	4,2	1,5	4,5	3,0

Электрохимические измерения показывают, что потенциал монель-металла и меди с увеличением температуры и концентрации кислорода в паровой фазе смещается в область более положительных значений. Для меди это следует из данных, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Стационарные потенциалы коррозии и скорость коррозии меди в 20%-ном растворе HF. Продолжительность опытов 2 ч

Атмосфера над раствором		Температура, °C		
		20	40	80
Воздух	φ , в	0,23	0,27	0,29
	K, г/м ² ·ч	0,17	0,34	1,02
Кислород	φ , в	0,27	0,29	0,36
	K, г/м ² ·ч	0,25	0,83	4,7

Эксперименты показывают, что наблюдаемое с ростом температуры раствора, концентрации кислоты и содержания кислорода в газовой фазе увеличение скорости коррозии монель-металла и меди в растворах плавиковой кислоты

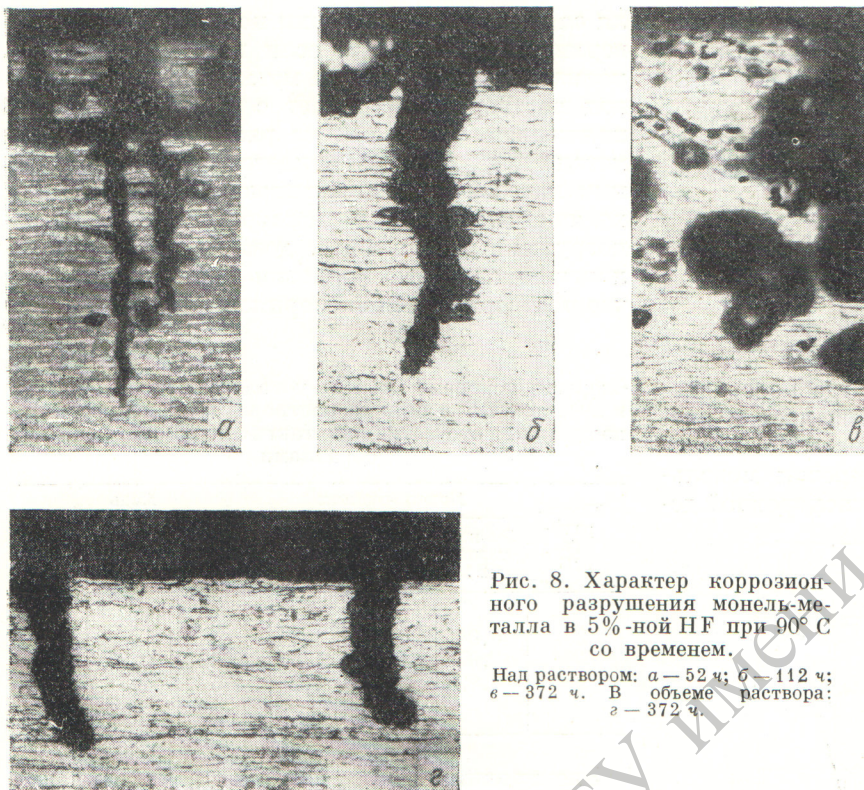


Рис. 8. Характер коррозионного разрушения монель-металла в 5%-ной HF при 90° С со временем.

Над раствором: а — 52 ч; б — 112 ч; в — 372 ч. В объеме раствора: а — 372 ч.

сопровождается уменьшением катодной поляризуемости электродов.

Таким образом, экспериментальные данные о коррозионной агрессивности растворов HF по отношению к монель-металлу и меди могут быть представлены в обобщенном виде посредством реальной коррозионной диаграммы, представленной на рис. 9.

Образование трещин при коррозии монель-металла, очевидно, является результатом развития коррозионного процесса в первую очередь в местах концентрации местных напряжений. Отжиг монель-металла, снимающий местные напряжения, полностью устраняет образование трещин, и процесс коррозии развивается более равномерно. Отмеченный ранее сплошной неравномерный характер коррозии монель-металла и меди в растворах HF типичен для

процессов коррозии с кислородной деполяризацией и с преимущественным катодным контролем [24].

Растворы HNO_3 с добавками фторидов*

Концентрированные растворы HNO_3 с небольшими добавками фторидов широко применяются для растворения различного типа тепловыделяющих элементов, например содержащих плутоний, торий, цирконий и алюминий. В опубликованных работах по коррозии конструкционных материалов в этих растворах [1, 25] совершенно не рассматривается вопрос о природе их высокой коррозионной агрессивности.

Проведенное изучение коррозионной агрессивности подобных растворов в широком интервале концентраций HNO_3 и добавок фторида аммония (NH_4F) до 0,1 M показало, что добавки HF, NaF, KF и др. влияют на скорость коррозии нержавеющей стали в растворах HNO_3 аналогично фториду аммония.

* Экспериментальная часть выполнена Н. Н. Бардиж и Л. М. Жук.

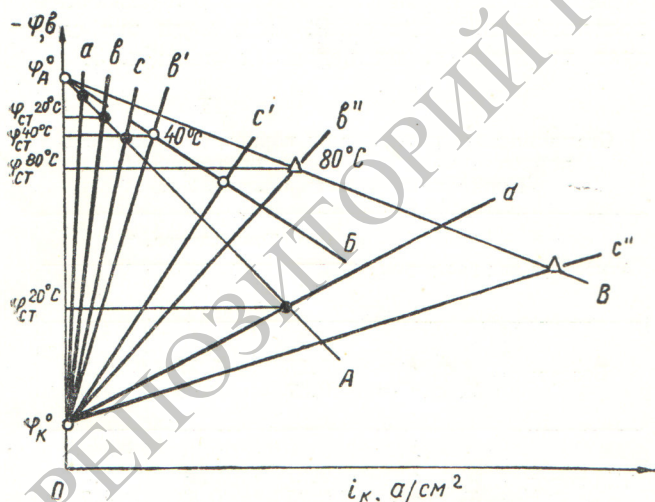


Рис. 9. Коррозионная диаграмма для монель-металла в растворах HF.

Положение анодных кривых для температур: $\phi_A^0 A - 20^\circ \text{C}$; $\phi_A^0 B - 40^\circ \text{C}$; $\phi_A^0 B - 80^\circ \text{C}$. Положение катодных кривых для атмосфер: 1) воздуха: $\phi_K^0 b - 20^\circ \text{C}$; $\phi_K^0 b' - 40^\circ \text{C}$; $\phi_K^0 b'' - 80^\circ \text{C}$; $\phi_K^0 d$ — паровая фаза; 2) кислорода: $\phi_K^0 c - 20^\circ \text{C}$; $\phi_K^0 c' - 40^\circ \text{C}$; $\phi_K^0 c'' - 80^\circ \text{C}$; 3) азота: $\phi_K^0 a - 20^\circ \text{C}$.

На рис. 10 и 11 представлены значения скорости коррозии стали 18-8 с титаном при разных температурах в зависимости от содержания фторида аммония в растворах HNO_3 . Введение небольших добавок фторида вызывает резкое увеличение скорости коррозии нержавеющей стали в растворах HNO_3 . В относительно концентрированных растворах (выше 11 M), содержащих добавки фторида аммония до 0,1 M, по мере увеличения содержания фторида скорость коррозии изменяется, проходя через максимум, причем с ростом концентрации кислоты и повышением температуры этот максимум скорости коррозии смещается в область малых содержаний фторида. Во времени скорость коррозии остается неизменной. Коррозия имеет сплошной равномерный характер.

Заметим, что введение нитрата натрия в концентрированные растворы HNO_3 (> 10–11 M) в присутствии фторида приводит к снижению скорости коррозии нержавеющей стали (рис. 12). С увеличением концентрации HNO_3 при постоянном содержании в растворе фторида скорость коррозии нержавеющей сталей изменяется, также проходя через максимум (рис. 13). С увеличением температуры и содержания фторида положение максимума скорости коррозии смещается в область более разбавленных растворов HNO_3 .

Из результатов, приведенных на рис. 10–13, следует, что скорость коррозии нержавеющей стали в растворах HNO_3 с добавками фторидов зависит от концентрации ионов водорода. По мере увеличения концентрации кислоты выше 11 M (см. рис. 10), а следовательно, и уменьшения содержания в растворе ионов водорода [26] положение максимума скорости коррозии стали смещается к меньшим концентрациям фто-

рида. Добавление к растворам HNO_3 ионов нитрата уменьшает концентрацию ионов водорода в растворе и снижает коррозию стали (см. рис. 12). Уменьшение концентрации ионов водорода в растворах HNO_3 при повышении

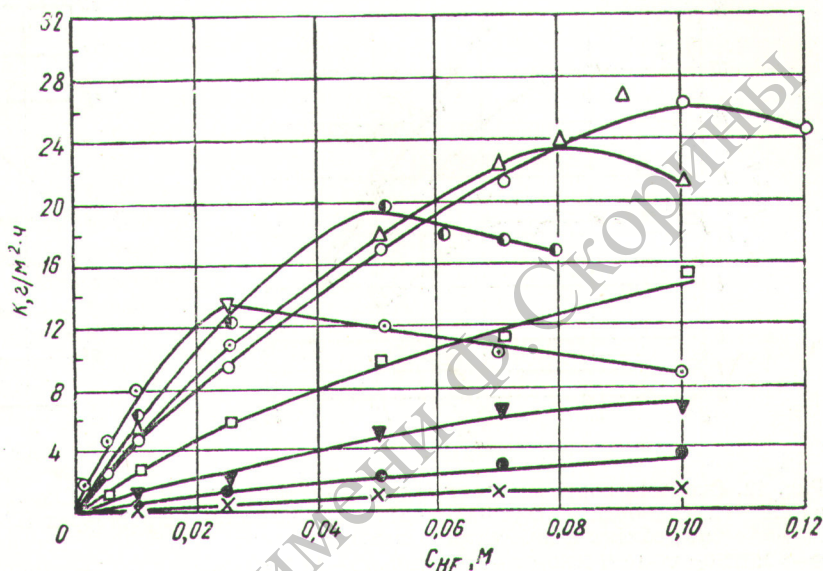


Рис. 10. Влияние добавок фторида аммония на скорость коррозии стали 18-8 с титаном в кипящих растворах HNO_3 :
 $\times$ — 2 M; $\bullet$ — 4 M; $\blacktriangledown$ — 6 M; $\square$ — 8 M; $\circ$ — 11 M; $\triangle$ — 12 M; $\bullet$ — 12,5 M; $\odot$ — 14 M.

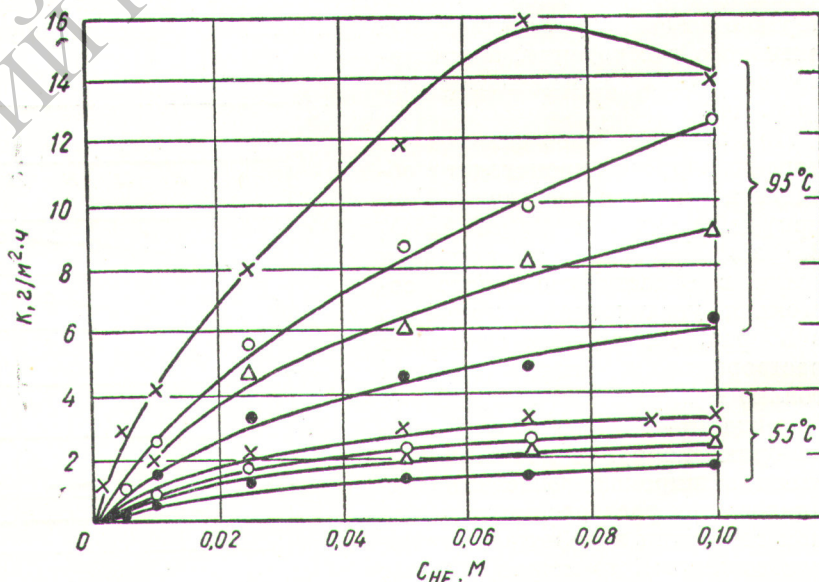


Рис. 11. Влияние добавок фторида аммония на скорость коррозии стали 18-8 с титаном в растворах HNO_3 при 95 и 55 °C:
 $\bullet$ — 6 M; $\triangle$ — 8 M; $\circ$ — 12 M; $\times$ — 14 M.

температуры вызывает смещение максимума скорости коррозии (см. рис. 13) в сторону меньших концентраций HNO_3 .

Увеличение скорости коррозии стали при добавлении фторида к растворам HNO_3 сопро-

тельно, HF относится к числу слабых кислот, поэтому концентрация ее недиссоциированных молекул будет сильно изменяться в зависимости от концентрации ионов водорода в системе. Она хорошо растворяет окислы многих металлов,

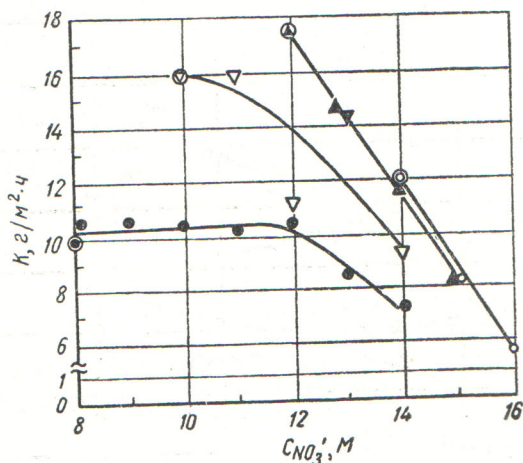


Рис. 12. Скорость коррозии стали типа 18-8 с титаном в кипящих растворах HNO_3 с 0,05 M HF в зависимости от добавки к ним нитрата натрия:

● — 8 M HNO_3 ; ▽ — 10 M HNO_3 ; ▲ — 12 M HNO_3 ; ○ — 14 M HNO_3 .

вождается уменьшением потенциала стали, причем это уменьшение тем больше, чем выше скорость коррозии. Это увеличение скорости коррозии нержавеющей стали в растворах HNO_3 с добавками фторида наблюдается в широком интервале потенциалов, соответствующих области активного растворения, пассивного состояния и перепассивации (рис. 14).

При этом наиболее сильное ускорение коррозии происходит в области пассивного состояния. Так, при добавлении к 10 M HNO_3 2,5 г/л NaF скорость коррозии стали в области пассивного состояния увеличивается примерно в 80 раз, а в области активного растворения и перепассивации только в 10 раз. Так как добавки фторида примерно в равной мере ускоряют коррозию нержавеющей стали в широкой области потенциалов (при растворении в активном состоянии и по механизму перепассивации), то можно считать, что роль агрессивного агента играют незаряженные частицы, например молекулы HF . Действи-

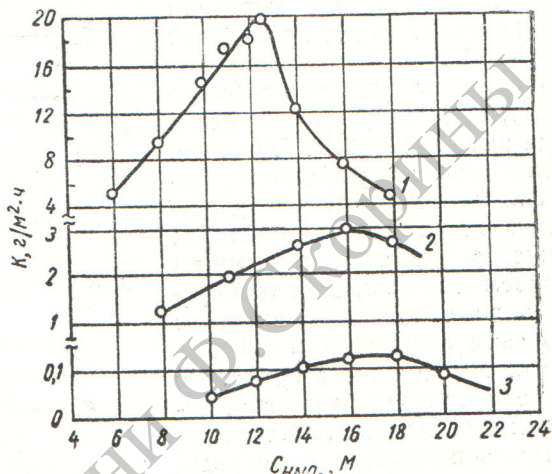


Рис. 13. Скорость коррозии стали типа 18-8 с титаном в растворах HNO_3 с 0,05 M HF в зависимости от концентрации кислоты и температуры:

1 — температура кипения; 2 — 60° C; 3 — 20° C.

в том числе окислы хрома, железа и никеля, которые имеются на поверхности нержавеющей стали в растворах HNO_3 . Следовательно, автокаталитическое ускорение коррозии нержавеющей стали в растворах HNO_3 с добавками фторидов обусловлено образованием в растворе

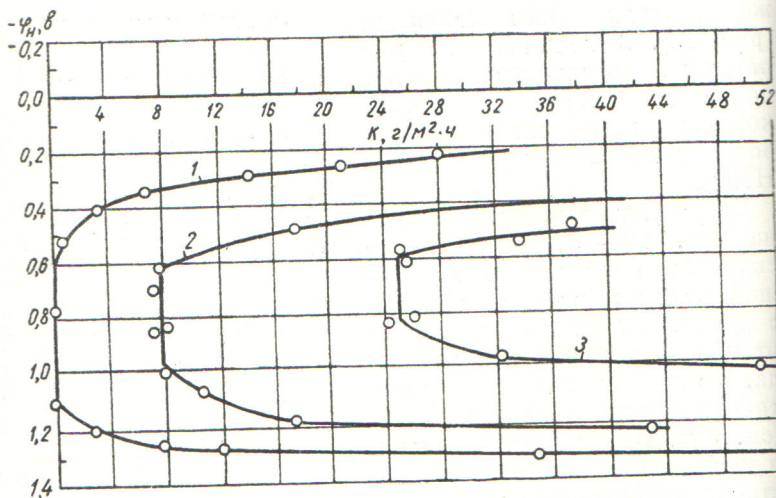


Рис. 14. Скорость коррозии стали типа 18-8 с титаном в зависимости от потенциала в 10 M растворе HNO_3 при 110° C с добавкой фтористого натрия:

1 — без добавки; 2 — 2,5 г/л; 3 — 6 г/л.

из ионов фтора и водорода молекул HF, которые растворяют окисные пленки на поверхности металла. Из условия стационарности скорости коррозии следует, что скорость растворения окисной пленки должна быть равна скорости ее образования. Поэтому при добавлении HF увеличение скорости растворения окисных пленок должно компенсироваться ростом скорости их образования. Так как при отсутствии анодной поляризации внешним током единственным источником окисления стали может быть только процесс восстановления окислителя (HNO_3), то увеличение скорости окисления должно сопровождаться увеличением тока восстановления HNO_3 , а следовательно, и сдвигом потенциала стали в сторону отрицательных значений, что экспериментально и наблюдается. Поскольку в пассивном состоянии растворение стали идет только через пленку, то добавки HF или фторида наиболее сильно ускоряют процесс коррозии в области потенциалов, характеризующих пассивное состояние. Таким образом, процесс коррозии в растворах HNO_3 с добавками HF можно рассматривать как состоящий из двух стадий: химического растворения окисных пленок плавиковой кислотой и их образования за счет восстановления HNO_3 .

Из анализа изложенного материала становится вполне понятным, что электрохимически защитить нержавеющие стали в растворах HNO_3 с добавками HF не предоставляется возможным, ибо в этих средах стали корродируют с большими скоростями даже из пассивного состояния. Поэтому для таких агрессивных сред выбор конструкционных материалов с минимальной растворимостью пассивирующей окисной пленки является главной задачей.

Следует, однако, учитывать, что в условиях растворения тепловыделяющих элементов коррозионная агрессивность растворов HNO_3 с добавками HF во времени может значительно уменьшаться. Это может происходить вследствие уменьшения концентрации HNO_3 и в результате накопления в растворе ионов металлов (входящих в состав тепловыделяющих элементов), способных образовывать с ионами фтора прочные комплексные соединения. Такими металлами могут быть все перечисленные ниже элементы, расположенные в порядке возрастания прочности их комплексных соединений с фтор-ионом: железо, бериллий, алюминий, уран, торий и цирконий [27].

На рис. 15 представлены результаты, характеризующие скорость коррозии стали типа

18-8 с титаном в 8 M растворе HNO_3 с различным содержанием HF в зависимости от отношения мольных концентраций нитратов алюминия и фтора.

Наблюдаемое в этом случае снижение коррозионной агрессивности раствора обусловлено



Рис. 15. Скорость коррозии стали 18-8 с титаном в кипящем растворе 8 M HNO_3 с добавками HF 0,05 M (1), 0,10 M (2), 0,15 M в зависимости от отношения мольных концентраций нитратов алюминия (1, 2, 3) и циркония (4) к фтору.

уменьшением концентрации HF. Известно, что ионы Al^{3+} образуют с ионами фтора ряд комплексных соединений (табл. 4), константы нестойкости которых падают с увеличением отношения Al/F .

Таблица 4

Константы нестойкости комплексных соединений

Реакция	Константы нестойкости
$\text{AlF}_5^{2-} \rightleftharpoons \text{AlF}_4^- + \text{F}^-$	0,37
$\text{AlF}_4^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + \text{F}^-$	$7,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{AlF}_3 \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+ + \text{F}^-$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{AlF}_2^+ \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+} + \text{F}^-$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$\text{AlF}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{F}^-$	$4,8 \cdot 10^{-7}$

Из табл. 4 следует, что с увеличением содержания в растворе ионов Al^{3+} становится возможным существование более стойких комплексных соединений алюминия с фтором, что приводит к уменьшению концентрации свободной HF в растворе. Очевидно, при достижении предельного отношения Al/F в растворе будет существовать только одно соединение AlF^{2+} с минимальной константой нестойкости для системы $Al^{3+} - F^-$. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия в растворе должно вести к уменьшению концентрации HF уже в меньшей степени, причем только за счет сдвига равновесия последней реакции влево (см. табл. 4). Поэтому при отношении Al/F выше двух-трех скорость коррозии уменьшается медленней. Аналогично может быть объяснено уменьшение коррозии при введении в раствор азотнокислого циркония. Так как комплексные соединения циркония с фтором являются более прочными, чем алюминиевые, то естественно, что цирконий более эффективно замедляет процесс коррозии (кривые 3 и 4 рис. 15). Следует ожидать, что ионы типа Al^{3+} , появляющиеся в растворе в результате растворения тепловыделяющих элементов, должны эффективно комплексовать ионы фтора по сравнению с ионами Al^{3+} из добавляемой нитратной соли, т. е. будут более эффективно замедлять коррозию нержавеющих сталей.

Из изложенного следует, что в процессе растворения тепловыделяющих элементов коррозионная агрессивность растворов HNO_3 с добавками фторидов по отношению к конструкционным материалам будет в значительной степени зависеть от присутствия, скорости накопления и конечной концентрации в растворе ионов, образующих с ионами фтора прочные комплексные соединения.

Растворы серной кислоты*

Для растворения оболочек тепловыделяющих элементов из нержавеющих сталей применяются 4–6 М кипящие растворы серной кислоты (H_2SO_4) [1]. Для изготовления сложной химической аппаратуры и коммуникаций, предназначенных для работы с растворами H_2SO_4 , применяются нержавеющие стали типа X23H27M3ДЗТ [28, 29]. Скорость коррозии этих сталей в растворах H_2SO_4 концентрацией до 10 М не превышает 0,1 г/м²·ч при температурах до 100°С. Однако в кипящих растворах H_2SO_4 скорость коррозии стали значительно увеличивается (рис. 16) и в 6 М кислоте составляет 2–3 г/м²·ч. Стационарный потенциал коррозии стали в кипящей 6 М H_2SO_4 соответствует области активного состояния и равен +0,07 в (рис. 17).

турах до 100°С. Однако в кипящих растворах H_2SO_4 скорость коррозии стали значительно увеличивается (рис. 16) и в 6 М кислоте составляет 2–3 г/м²·ч. Стационарный потенциал коррозии стали в кипящей 6 М H_2SO_4 соответствует области активного состояния и равен +0,07 в (рис. 17).

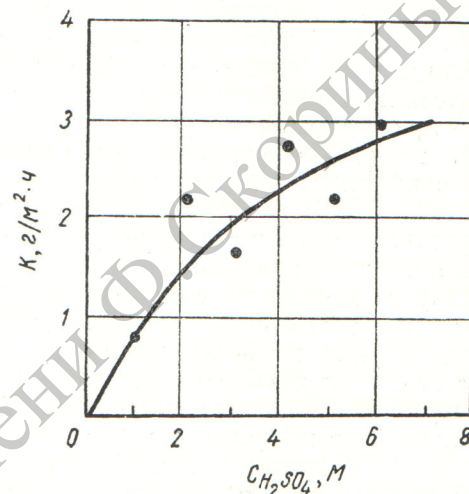


Рис. 16. Влияние концентрации кипящих растворов H_2SO_4 на скорость коррозии стали типа X23H27M3ДЗТ.

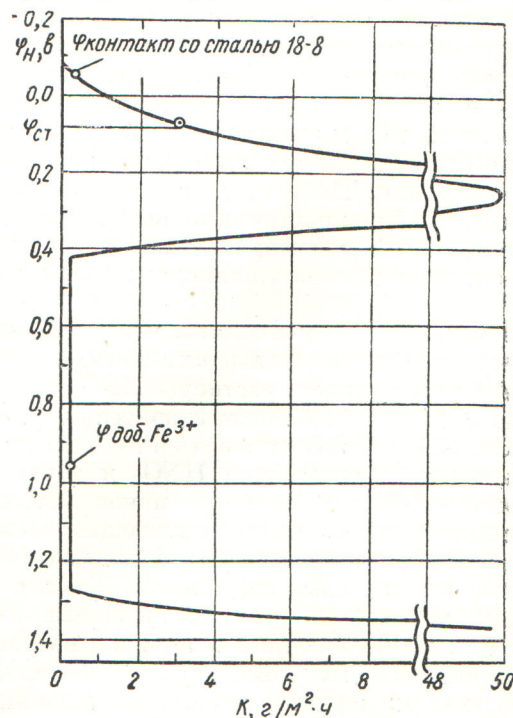


Рис. 17. Зависимость скорости коррозии стали типа X23H27M3ДЗТ в кипящем растворе 6 М H_2SO_4 от потенциала.

* Экспериментальная часть выполнена Н. А. Бозиным.

Из рис. 17 следует, что скорость коррозии должна уменьшаться при контактировании стали X23H27M3ДЗТ с растворяющейся при более отрицательном потенциале сталью типа 18-8. Действительно, в этом случае скорость коррозии стали X23H27M3ДЗТ уменьшается до $0,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, а потенциал снижается до $-0,05 \text{ в}$, т. е. имеет место катодная электрохимическая защита конструкционного материала. Поэтому основное разрушение реакторов-растворителей из рассматриваемого конструкционного материала, очевидно, будет происходить в начале процесса, пока не началось интенсивное растворение оболочек тепловыделяющих элементов из нержавеющей стали и после окончания процесса растворения. Очевидно, на этих стадиях технологического процесса можно замедлить коррозию материала реактора-растворителя. Для этого достаточно ввести в раствор кипящей H_2SO_4 какой-либо окислитель, способный сместить потенциал конструкционного материала реактора в область устойчивого пассивного состояния. Опыты показывают, что введение в кипящие 6 M растворы H_2SO_4 $0,2 \text{ г/л}$ ионов Fe^{3+} смещает потенциал стали X23H27M3ДЗТ до $0,9 \text{ в}$, и скорость коррозии становится равной $0,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Анализ экспериментальных данных о коррозионной агрессивности растворителей тепловыделяющих элементов по отношению к конструкционным материалам с точки зрения современных представлений об общем характере зависимости скорости коррозии металлов и сплавов от потенциала позволяет сделать следующие общие выводы:

1. Ускорение процесса коррозии сталей типа 18-8 в кипящих ($8-14 \text{ M}$) растворах HNO_3 связано с нарушением их пассивного состояния и растворением по механизму перепассивации. Коррозия сталей в кипящих $10-14 \text{ M}$ растворах HNO_3 идет с преимущественным катодным контролем. Установлена возможность резкого возрастания скорости коррозии сталей в разбавленных растворах HNO_3 при наличии контакта с электроотрицательными металлами.

2. Монель-металл, представляющий собой наиболее коррозионностойкий в растворах HF конструкционный материал, разрушается в парной фазе со скоростями на порядок величины выше, чем в объеме раствора. Это явление обусловлено тем, что процесс коррозии монель-металла идет с кислородной деполяризацией с преимущественным катодным контролем. Коррозия монель-металла сопровождается рас-

трескиванием, имеющим специфический характер.

3. Небольшие добавки фторидов к растворам HNO_3 резко понижают коррозионную стойкость нержавеющих сталей. Степень агрессивности добавок фторидов находится в зависимости от концентрации в растворе ионов водорода и проявляется в широкой области потенциалов. Каталитическое ускоряющее действие добавок фторидов на коррозию нержавеющих сталей в растворах HNO_3 сводится к облегчению анодного процесса за счет растворения плавиковой кислотой пассивирующих пленок. Показано, что замедление коррозии сталей ионами Al^{3+} обусловлено уменьшением в растворе концентрации свободной HF вследствие связывания ионов фтора в прочные комплексные соединения.

4. Показана возможность снижения скорости коррозии стали типа X23H27M3ДЗТ в кипящих растворах H_2SO_4 путем катодной защиты и введения в раствор добавок окислителей, смещающих потенциал стали в область устойчивого пассивного состояния.

Поступила в Редакцию 16/IV 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Culler, R. Blanco. Доклад № 1930, представленный США на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955).
2. К. Ф. Бонхеффер. В кн. «Труды IV Совещания по электрохимии». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 579.
3. S. Edeleanu. Nature, **173**, 739 (1954).
4. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунз, В. М. Княжева. В кн. «Труды IV Совещания по электрохимии». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 594.
5. А. М. Сухотин. Там же, стр. 621.
6. Химические процессы и оборудование. Материалы комиссии по атомной энергии США. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
7. J. Bün ger. Werkstoffe und Korrosion, **9**, 747 (1958).
8. J. Truman. J. Appl. Chem., **4**, 273 (1954).
9. A. B. McIntosh. Chem. and Ind., No. 22, 687 (1957).
10. W. Walker. Werkstoff und Korrosion, **10**, 113 (1959); **11**, 563 (1960).
11. М. М. Куртепов, Г. В. Акимов. «Докл. АН СССР», **87**, 93; 795; 625 (1952).
12. М. М. Куртепов, А. С. Грязнова. «Докл. АН СССР», **135**, 899 (1960).
13. K. Vetter. Z. phys. Chem., **194**, 199 (1950).
14. А. М. Сухотин. «Ж. неорганич. хим.», № 8, 1277 (1959).
15. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд-во АН СССР, 1945.
16. Н. Д. Томашов. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959.

17. Е. Н. Миролюбов, М. М. Куртепов, Н. Д. Томашов. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», № 7, 1178 (1960).
18. Н. Д. Томашов, М. М. Куртепов, Е. Н. Миролюбов. «Ж. физ. хим.», 32, 904 (1958).
19. Е. Н. Миролюбов, М. М. Куртепов, Н. Д. Томашов. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», № 6, 1015 (1960).
20. Е. Н. Миролюбов, М. М. Куртепов, Н. Д. Томашов. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», № 6, 1015 (1960).
21. В. Morton. Corrosion, 1, 228 (1945).
22. М. Schussler. Industr. and Engng Chem., 47, 135 (1955).
23. Н. Corson, G. Cheng. Corrosion, 12, 647 (1956).
24. И. Л. Розенфельд. Замедлители коррозии металлов в нейтральных средах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
25. Nucl. Sci. Abstr., 13, 8609, 8632, 9842, 19983 (1959); 14, 4381, 4385, 5261, 9732 (1960).
26. И. Окнин. «Ж. прикл. хим.», 24, 167 (1951).
27. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
28. Е. В. Зотова. «Сталь», № 6, 552 (1958).
29. В. В. Андреева, Т. П. Степанова. Исследования по нержавеющей стали. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 92.



УДК 621.386.82

Дозиметры ионизирующих излучений, основанные на измерении термолюминесценции алюмофосфатных стекол (дозиметры ИКС)

И. А. Бочвар, А. А. Васильева, И. Б. Кеуриш-Маркус, Т. И. Просина,
З. М. Сырицкая, В. В. Якубик

Разработаны дозиметры из стекла, которые могут быть использованы для дозиметрии β - γ -излучения, медленных нейтронов и заряженных частиц высоких энергий в диапазоне $0,02 - (1 \div 2) \cdot 10^6$ рад. Дозиметры способны накапливать и сохранять информацию весьма длительное время (при 150°C до месяца). Стекла не возбуждаются дневным светом, но он оказывает высвечивающее действие: за 40 суток высвечивается 26—38% запасенной световой суммы.

Эффективный атомный номер оптимальных составов стекол равен 11—13. Фильтр $0,6$ мм Sn + $0,5$ мм Al позволяет скомпенсировать «ход с жесткостью» в диапазоне от 40 кэв и выше с погрешностью $\pm 20\%$. Дозиметры из стекла допускают многократное применение.

Термолюминесценцию кристаллофосфоров неоднократно предлагали использовать для дозиметрии (фосфоры $\text{CaSO}_4 - \text{Mn}$ [1]; $\text{CaSO}_4 - \text{Sm}$ [2]; $\text{CaF}_2 - \text{Mn}$, LiF [3]). В дозиметрах из стекла используются явления радиофотолуминесценции [4] и изменение окраски стекла под действием облучения [5].

В настоящей работе описаны термолюминесцентные дозиметры из алюмофосфатных стекол [6]. Метод основан на том, что поглощенная стеклом энергия ионизирующих излучений запасается в нем в виде световой суммы люминесценции, которая испускается при нагревании стекла и может быть зарегистрирована. Были исследованы стекла состава $\text{R}_x\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{P}_2\text{O}_5$, где R_xO — один из окислов Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba или Pb. Изучали также поликомпонентные стекла, со-

держащие окислы двух и более элементов I и II групп, а также SiO_2 . В качестве активаторов использовали Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Sn, Sb, Ce, Pr, Nd, Sm, Pb, Bi и U. Были выбраны оптимальные составы, активированные MnO_2 (0,1 вес. %). Это стекла, сваренные при частичном использовании сырья в виде сернокислых солей: $5^{0-26} - \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$; $34^{0-3} - \text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$; $2^{0-3} - \text{Li}_2\text{O} \times \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ и $58^{0-1} - \text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5)$. Для дозиметров изготавливали пластины $4 \times 15 \times 15$ и $7 \times 30 \times 30$ мм. Одну квадратную сторону их полировали, а остальные делали матовыми. Свечение термолюминесценции измеряли в специальном нагревательном устройстве [7] фотоумножителем ФЭУ-29; кривые термического высвечивания (КТВ) регистрировали самописцем. Как видно из рис. 1, нагревание проводили с неравномерной скоростью, пропуская через нагревательный элемент ток постоянной силы. От величины тока зависит температурное свечение печи, которое определяет предел чувствительности.

Свечение стекол оранжевое и обусловлено, по-видимому, ионом Mn^{2+} в положении с координационным числом 6 [8]. Энергетический выход световой суммы в стеклах достигает 2—5%. Как видно из рис. 1, 2, дозиметры со стеклами $7 \times 30 \times 30$ мм позволяют регистрировать дозы от $0,02$ до $(1 \div 2) \cdot 10^6$ рад. Таким образом,