

## РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХСЛОЙНОГО ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В СВИНЦОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

**В.В. Алексеев, Е.В. Варсеев, Е.А. Орлова**

*ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ», Обнинск, Россия*

### **Введение**

Многолетний опыт эксплуатации контуров со свинцово-висмутовым теплоносителем и многочисленные исследования свинца в качестве теплоносителя показывают, что в них неизбежно поступают и образуются примеси, с последующей транспортировкой и локализацией продуктов их взаимодействий. Работоспособность стали в теплоносителе на основе свинца достигается формированием на поверхности стали диффузионного барьера, препятствующего массопереносу компонентов стали в теплоноситель. Поэтому при пуске ядерных энергетических установок с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем их контур предварительно пассивируют – наносят защитную оксидную пленку, которая ограничивает коррозию и выход ее продуктов в теплоноситель.

В России и в мире сегодня разрабатываются реакторы нового поколения с теплоносителем на основе свинца. Такой материал в качестве теплоносителя обладает рядом преимуществ, однако предстоит выполнить еще целый ряд исследований в обоснование технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя (ТЖМТ) на основе свинца для полного освоения его в ядерной энергетике [1].

Разработка новых РУ делает необходимым проведение научно-исследовательских изысканий для разработки технологий обращения с жидкометаллическими теплоносителями на основе свинца.

Основной проблемой ТЖМТ являются жидкометаллическая коррозия сталей и проблема шлакования трактов циркуляции теплоносителя примесями теплоносителя.

Первоначально доминировала проблема шлакования контуров, а после разработки соответствующих методов их очистки и в целом повышения культуры обращения с теплоносителем на первый план выдвинулись проблемы обеспечения коррозионной стойкости сталей. Поэтому важно выбрать оптимальное балансное соотношение параметров эксплуатации контура с ТЖМТ: с одной стороны не допустить забивания каналов активной зоны оксидами компонентов стали и свинца, а с другой - не перейти в режим жидкометаллической коррозии [2].

Основными каналами поступления примесей в ТЖМТ являются (рис. 1):

- Взаимодействие ТЖМТ и конструкционных материалов (КМ) с атмосферой в период заполнения контура теплоносителем;
- Растворение в свинце компонентов КМ во время эксплуатации;
- Разгерметизация контура во время ремонтных работ, течей парогенераторов (ПГ) или аварии.

Первая фундаментальная научная проблема заключается в области технологии свинцового теплоносителя как в моделировании процесса формирования оксидного покрытия, так и определении физико-химических констант, определяющих взаимодействие компонентов в рассматриваемой системе.

Вторая фундаментальная научная проблема состоит в моделировании массопереноса продуктов коррозии в целом по контуру со свинцом и выявлении фундаментальных закономерностей этого процесса.

В данной работе решена задача моделирования процессов образования двухслойной оксидной (пассивационной) пленки на поверхности стали в контуре со свинцовым теплоносителем.

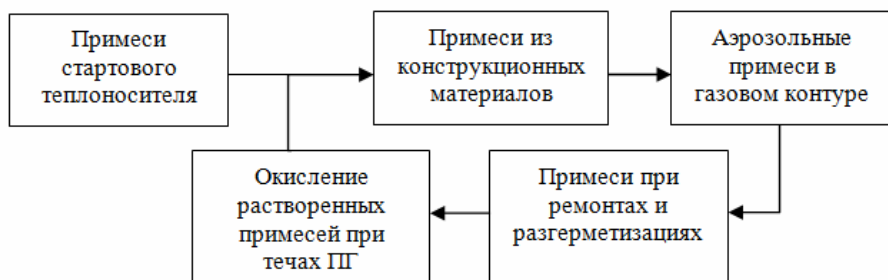


Рис. 1. Возможные источники примесей в контуре с ТЖМТ.

Двухслойная модель содержит математическое описание процесса окисления при одновременном формировании магнетитного и железо-хромистого шпинельного слоев оксидной пленки.

### Механизм образования двухслойных оксидных покрытий на стали в свинце

Известно, что оксидная пленка на поверхности стали в свинецсодержащем теплоносителе двухслойная (см. рис. 2 и рис. 3), состав ее может изменяться от железной шпинели до хромистой шпинели [3]. Ее рост может быть обусловлен как образованием магнетита в поверхностном слое оксида, контактирующим со свинцом, так и образованием оксидов хрома, в слое, прилегающем к поверхности раздела оксид-сталь [4]. В зависимости от решаемой задачи может рассматриваться процесс с доминированием одного слоя или же оксидное покрытие из двух слоев.

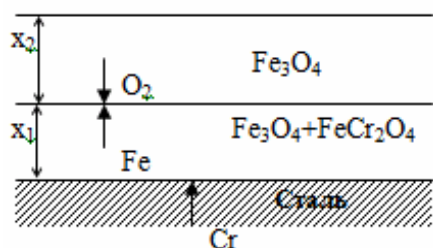


Рис. 2. Схема двухслойной пленки на стали в свинце

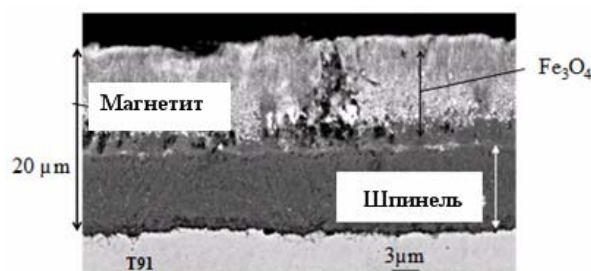


Рис. 3. Вид оксидной пленки на поверхности мартенситной стали, выдержанной в насыщенном кислороде сплаве свинец-висмут при 470 °С.

Процесс оксидирования стали в свинце зависит от температуры. При 500-550 °С диффузия хрома из стали к пленке и его содержание в оксидной пленке мало, диффузия железа через оксидную пленку велика. При 580-620 °С подвод хрома к оксидной пленке усиливается, формируется слабопроницаемая для железа хромистая шпинель ( $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Структура шпинели, характерная для соединений типа  $\text{Me}_3\text{O}_4$ , в сравнении с решеткой оксида железа изображена на рис. 5 и 6.

Рост пленки определяется диффузией кислорода от сплава в сталь. При повышении температуры скорость диффузии кислорода в оксидной пленке и хрома в стали будут возрастать, способствовать ускоренному образованию в стали слоя, обогащенного по хрому с повышенной диффузией кислорода, и приводить к возрастанию скорости роста пленки [5]. Состав оксидной пленки на поверхности стали в свинцовом теплоносителе может изменяться от железной шпинели до железохромистой шпинели.

Рост шпинели может быть обусловлен как образованием магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в поверхностном слое оксида, контактирующим со свинцом, так и образованием оксидов

хрома в слое, прилегающем к поверхности раздела оксид-сталь. В зависимости от решаемой задачи может рассматриваться процесс с доминированием одного слоя или же оксидное покрытие из двух слоев. Подслои Fe-Cr шпинели в контакте с поверхностью стали и подслои магнетита в контакте с жидким сплавом Pb-Bi (см. рис. 3). В условиях насыщения кислородом эти два подслоя приблизительно одинаковой толщины, магнетитный слой обычно толще шпинельного на 15% - 30%. Стехиометрия Fe-Cr шпинели в пределах от  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$  до  $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ .

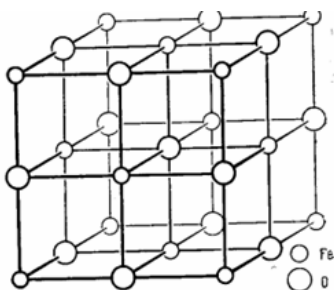


Рис. 4. Вюстит (FeO). Решетка кубическая.

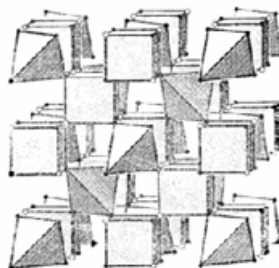


Рис. 5. Структура шпинели, характерная для соединений типа  $Me_3O_4$  (справа).

Разрушение оксидной пленки на поверхности стали может происходить как за счет ее растворения в теплоносителе, так и в случае диссоциации оксида. С использованием данных о термодинамическом равновесии, рассчитывают предельные концентрации компонентов в теплоносителе, выше которых не происходит разрушения пленки [4].

Для безаварийной работы контура требуется поддержание активности кислорода в узком диапазоне: верхний уровень определяется началом выделения твердофазного оксида свинца, а нижний уровнем условиями диссоциации защитной пленки на поверхности стали. Защитными свойствами могут обладать оксидные соединения хрома, циркония, кремния, алюминия и др. Такие оксиды как  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , SiC являются слабо растворимыми в теплоносителях на основе свинца и способны ограничивать его коррозионное воздействие.

Таким образом, для поддержания безопасного режима работы реактора необходимо поддерживать условия, при которых диффузионная (пассивационная) пленка устойчива. Для этого необходимо следить за активностью кислорода в контуре.

Кроме быстрых реакторов с ТЖМТ оксидные пленки характерны почти для всех типов РУ. Например, в водо-водяных реакторах под давлением в большинстве температурных условий коррозия и окисления сплавов циркония приводит к формированию и росту защитных оксидных пленок [6].

### Расчетная модель и результаты моделирования

Расчетная модель представляет собой более 20 уравнений, представляющих собой баланс потоков железа, хрома и кислорода по слоям пленки и баланс их концентраций. Уравнения запрограммированы на Pascal и решаются совместно методом последовательных приближений.

Далее приведены результаты серии расчетов по разработанной расчетной методике, в сравнении с расчетами по моделям зарубежных авторов и экспериментальными данными. На рис. 6 представлен расчет толщин слоев пленки и их сумма в одном из режимов разрабатываемой РУ БРЕСТ. Из рисунка видно, что при высоких температурах теплоносителя менее стабильный магнетитный слой уступает шпинельному по толщине. Точками представлены известные экспериментальные данные [5].

На рис. 7 приведено сравнение расчетных данных по моделям различных авторов и экспериментальных данных по окислению стали. Рисунок показывает хорошее соответствие расчетных данных по разработанной методике и различными

экспериментальными данными, особенно на этапе от 500 до 4000 часов (~160 суток). Расчетные данные по методикам других авторов менее точно соответствуют эксперименту. Из-за узкого диапазона термодинамической активности кислорода, при котором работают формулы зарубежных авторов, параметры тестового режима течения теплоносителя сильно ограничены.

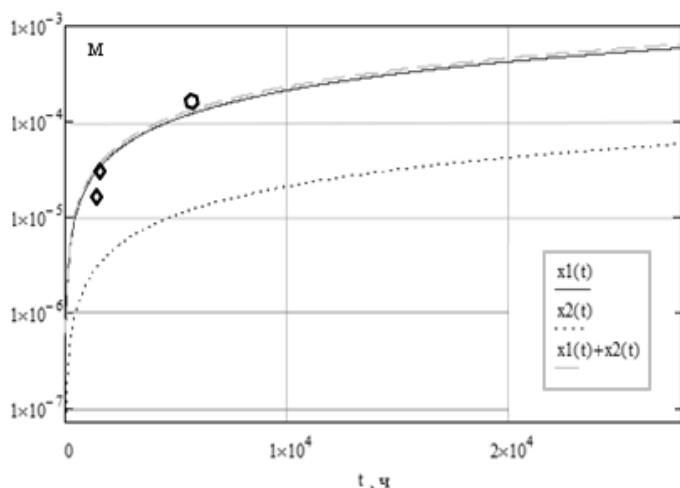


Рис. 6. Оксидирование стали при  $T = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
 $a = 10^{-3}$ ;  
 $x1+x2$  – суммарная толщина пленки,  
 $x1$  – толщина шпинельного слоя,  
 $x2$  – толщина магнетитного слоя.

В результате расчетов получено соответствие соотношений толщин слоев пленки по разработанной модели и расчета Мартинелли в [7]. Следует заметить, что соотношение толщин отдельных слоёв пленки сильно зависит от температурного режима.

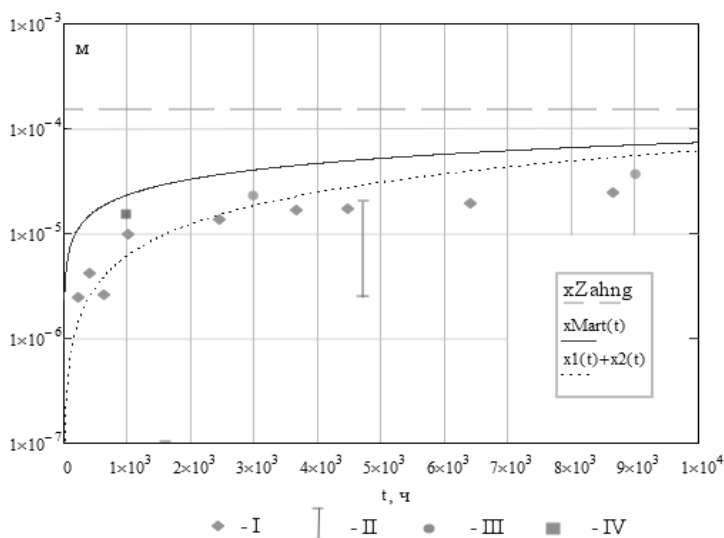


Рис. 7. Оксидирование стали ЭИ-852 при  $U = 1,7 \text{ м/с}$ ,  
 $d_e = 0,01 \text{ м}$ ,  $T = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $a = 0.01$ .  
 $x1+x2$  – Алексеев, Варсеев;  
 $xMart$  – Мартинелли, Пикард;  $xZahng$  –  
 Занг, Ли.  
 I - [7], II - [8], III - [9], IV - [10].

На основе вышесказанного можно сделать вывод, что разница в алгоритмах моделей разных авторов дает значительные расхождения в результатах расчетов. Модель Занга отличается подробным теоретическим анализом процессов коррозии и оксидирования в свинце, однако расчетная методика переоценивает толщину плёнки минимум на 200% и не рассчитывает динамику процесса. Модель Мартинелли моделирует динамику процесса, однако количественно лежит дальше от массива экспериментальных данных, чем оптимизированная модель, представленная в данной работе.

По результатам анализа можно дать следующие рекомендации при моделировании процесса оксидирования в свинце - для корректной интерпретации результатов необходимо точно моделировать режимы работы контура, длительность моделируемого процесса должна

быть порядка 500 суток, для некоторых материалов и для точной сходимости – более 1000 суток.

### **Заключение**

В работе приведен обзор работ по развитию технологии свинцового теплоносителя в России и за рубежом.

Одной из фундаментальных научных проблем в области технологии свинца является моделирование процесса формирования защитного оксидного покрытия на поверхности конструкционных материалов и определение соответствующих физико-химических констант.

Представлена математическая модель образования оксидной пленки на поверхности стали в свинцовом теплоносителе. Разработана соответствующая расчетная программа на ЭВМ.

Выявлен ряд преимуществ представленной автрами модели перед зарубежными аналогами: более широкий рабочий диапазон термодинамической активности кислорода и возможность расчета толщины отдельных подслоев пассивационной пленки.

Сравнение полученных расчетных данных с экспериментальными и расчетными данными других авторов показало, что предложенная методика более точно соответствует эксперименту. Получено, что для рассматриваемых условий процесс образования защитной пассивационной пленки выходит на стационарный режим насыщения после 500 – 1000 суток (в зависимости от вида КМ) эксплуатации контура в температурном режиме 550 – 650 °С.

### **Литература**

1. Bozin S.N., Corrosion and Mechanical Properties of BREST-OD-300 // 11th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, JAPAN, April 20-23, 2003.
2. Иванов К.Д., Лаврова О.В. - Анализ тенденций развития физхимии тяжелых жидкометаллических теплоносителей // Научно-техническая конференция «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов», Обнинск, 2011
3. Алексеев В.В., Орлова Е.А., Козлов Ф.А., Торбенкова И.Ю., Кондратьев А.С. - Моделирование процессов массопереноса и коррозии сталей в ядерных энергетических установках со свинцовым теплоносителем (Часть 2) // Препринт ГНЦ РФ-ФЭИ, Обнинск, 2008.
4. Алексеев В.В., Орлова Е.А., Козлов Ф.А., Кумаев В.Я., Торбенкова И.Ю. - Моделирование процессов массопереноса и коррозии сталей в ядерных энергетических установках со свинцовым теплоносителем (Часть 3) // Препринт ГНЦ РФ-ФЭИ, Обнинск, 2010.
5. Jinsuo Zhang, Ning Li - Analysis on liquid metal corrosion–oxidation interaction // Journal of nuclear materials, 2007, 4154 - 4184.
6. Крутиков П.Г., Седов В.М.. – Водохимические режимы в период пуска АЭС // Москва, Энергоатомиздат, 1983.
7. L. Martinelli and others // Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb–Bi eutectic alloy (Part III) - Corrosion Science 50 (2008) 2549–2559.
8. Ячменев Г.С., Русанов А.Е., Громов Б.Ф. и др. «Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцовом теплоносителе». Доклад на отраслевой конференции по тяжелым теплоносителям. Обнинск, 1998.
9. Jinsuo Zhang, Ning Li - Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion // Journal of nuclear materials, 2007, 282 - 288
10. Горынин И.В., Карзов Г.П., Марков В.Г., Лаврухин В.С., Яковлев В.А. – Конструкционные материал для энергетически установок с тяжелыми жидкими металлами в качестве теплоносителей // Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях, сборник докладов конференции в 2х томах, Том 1, стр. 133 - ГНЦ-РФ ФЭИ, Обнинск, 1999.