

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, Р.П. Садовничий

АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» им. А.И. Лейпунского

249033, г. Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, 1



Анализируются современные экспериментально обоснованные методы и средства обеспечения условий формирования на поверхностях конструкционных сталей противокоррозионных оксидных покрытий и поддержания их целостности в процессе эксплуатации установок с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ). Поскольку основу защитных покрытий составляют оксидные соединения компонентов сталей, то одним из основных параметров, определяющих их целостность, является содержание кислорода, растворенного в теплоносителе. Приведен анализ данных российских и зарубежных исследователей по растворимости кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута. Проанализированы последние разработки средств контроля растворенного кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута, хорошо зарекомендовавшие себя в лабораторных условиях и работающие в экспериментальных установках и исследовательских циркуляционных стендах для обоснования технических решений и испытаний оборудования реакторных установок с ТЖМТ, создаваемых в России (БРЕСТ-ОД-300, СВБР-100). Выполнен анализ основных конструкций массообменных аппаратов (средств регулируемого дозирования кислорода в теплоноситель), разработанных специалистами АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» за последние 15 лет.

Ключевые слова: датчик контроля кислорода, защита от коррозии, концентрация кислорода, массообменный аппарат, оксидная пленка, растворимость, свинец, свинец-висмут, теплоноситель, технология теплоносителя.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые жидкие металлы (свинец и эвтектический сплав 44,5%Pb - 55,5%Bi) являются теплоносителями перспективных ядерных энергетических установок (ЯЭУ) (проекты СВБР-100, БРЕСТ-ОД-300, ELFR и др.), рассматриваются в проектах ускорительно-управляемых систем (MYRRHA, CLEAR-I и др.), а также инновационных плавильных агрегатах (проект МАГМА).

Важнейшей примесью в ТЖМТ является кислород, находящийся в растворенной форме. При наличии в свинцовом (свинцово-висмутовом) теплоносителе растворенного кислорода на поверхностях конструкционных сталей циркуляционного контура и оборудования формируются оксидные пленки, обеспечивающие защиту поверхностей от коррозионно-эрозионного воздействия теплоносителя. В силу оксидной природы защитных пленок их состояние в процессе эксплуатации установки в значительной сте-

© А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, Р.П. Садовничий, 2016

пени определяется кислородным режимом, т.е. содержанием растворенного кислорода в теплоносителе.

Цель работы – анализ современных средств контроля и регулирования содержания растворенного кислорода, позволяющих обеспечить условия коррозионной стойкости сталей в ТЖМТ.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СВИНЦА И СВИНЦА-ВИСМУТА

При определенной концентрации, называемой концентрацией насыщения или растворимостью, между твердым телом и раствором устанавливается равновесие. Растворимость – важнейший физико-химический и технологический параметр, с определения которого начинается анализ или расчет любого процесса растворения, поскольку указывает на емкость растворителя, его способность воспринимать растворяющееся вещество. Растворимость является фактором, сильно влияющим на скорость процесса растворения.

Теоретический расчет кривой растворимости кислорода в жидкометаллических расплавах пока невозможен вследствие отсутствия количественного выражения для энергии обмена компонентов в расплаве. Поэтому используются полуэмпирические теории для расчета растворимости примесей в расплавах на основе экспериментальных данных.

В общем случае температурную зависимость растворимости кислорода (C_S) в рассматриваемых расплавах можно описать уравнением

$$\lg C_S(\% \text{ масс.}) = A - B / (t[^\circ\text{C}] + 273,15). \quad (1)$$

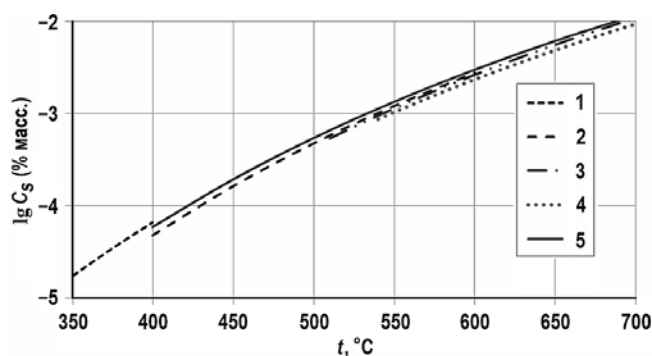


Рис. 1. Растворимость кислорода в расплаве свинца, полученная разными авторами: 1 – [1]; 2 – [5, Isecke]; 3 – [2]; 4 – [3]; 5 – [4]

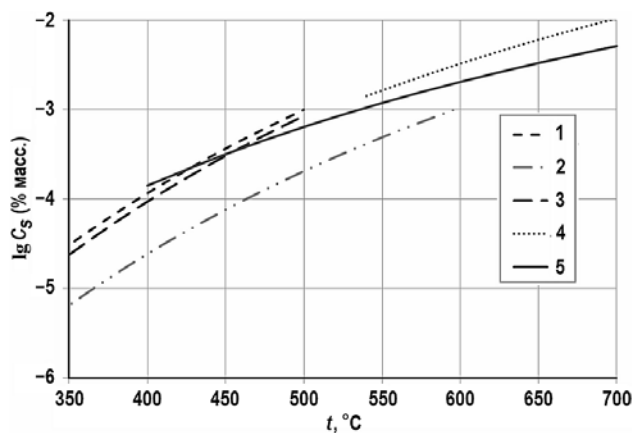


Рис. 2. Растворимость кислорода в расплаве свинца-висмута, полученная разными авторами: 1 – [5, Ghetta]; 2 – [5, Moller]; 3 – [5, Courouau]; 4 – [3]; 5 – [4]

Данные [1 – 5] по растворимости кислорода в жидком свинце приведены на рис. 1 и свинце-висмуте – на рис. 2 в виде температурных зависимостей логарифма концентрации насыщения. В таблице 1 приведены коэффициенты A и B уравнения (1), полученные различными авторами.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1), полученные различными авторами

Свинец				Эвтектика свинец-висмут			
Авторы	t [°C]	A	B	Авторы, год	t [°C]	A	B
Rodigina, 1961 [1]	300 – 400	3,1	4900	Мартынов, 1998, [4]	400 – 700	1,2	3400
Alcock, 1964 [2]	510 – 700	3,42	5240	Gheta, 2004, [5]	300 – 500	3,27	4852
Ganesan, 2006 [3]	540 – 740	3,21	5100	Müller, 2003, [5]	200 – 600	2,52	4803
Isecke, 1977 [5]	900 – 1100	3,38	5182	Courouau, 2004, [5]	350 – 500	3,34	4962
Мартынов, 1998 [4]	400 – 700	3,2	5000	Ganesan, 2006, [3]	540 – 740	2,42	4287

Данные по растворимости кислорода в свинце имеют достаточно хорошую сходимость, хотя для свинца-висмута они несколько расходятся. Различие данных, по-видимому, связано с разной чистотой исходных расплавов, точностью методов измерения и др.

**КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА
В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ**

В свинцово-висмутовом (свинцовом) теплоносителе принято контролировать термодинамическую активность (ТДА) кислорода – количественный параметр, который определяет окислительный потенциал ТЖМТ. Связь ТДА с концентрацией кислорода приближенно представляется соотношением [6]

$$a_{[O]} = C / C_S, \tag{2}$$

где C – концентрация растворенного кислорода в ТЖМТ; C_S – растворимость кислорода в ТЖМТ.

Для контроля кислорода, растворенного в теплоносителе, в ГНЦ РФ-ФЭИ разрабатываются датчики ТДА кислорода (ДАК) на основе твердого оксидного электролита, которые характеризуются высоким быстродействием, высокой чувствительностью, способностью работать длительное время в условиях повышенных температур и термоударов, надежностью и стабильностью проводящих и механических свойств в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода [7].

Суть метода измерения кислорода заключается в составлении гальванического концентрационного элемента, включающего в себя электрод сравнения, твердый оксидный электролит и изучаемый электрод. Электрохимический элемент является концентрационным относительно кислорода на электродах. Суммарным потенциалобразующим процессом является перенос кислорода от электрода, где его химический потенциал больше, к электроду, где его химический потенциал меньше.

Измеряя температуру и ЭДС элемента при известном химическом потенциале электрода сравнения в стандартном состоянии, можно определить термодинамическую активность кислорода в изучаемом электроде.

Связь между ЭДС, развиваемой гальваническим элементом (в датчике), температурой теплоносителя и измеряемым значением ТДА кислорода определяет-

ся на основании формулы Нернста

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B}{a_A}, \quad (3)$$

где a_A – ТДА кислорода в электроде сравнения; a_B – ТДА кислорода в изучаемом электроде.

Важнейшей составной частью датчика контроля ТДА кислорода является керамический чувствительный элемент (КЧЭ), определяющий такие эксплуатационные характеристики, как термостойкость (способность переносить, не разрушаясь, резкие изменения температуры в процессе работы), вибростойкость, прочность при повышенных давлениях.

В ходе исследований [8] разработан оптимальный химический и фазовый состав керамического материала на основе диоксида циркония, обладающий требуемыми термомеханическими свойствами – ZrO_2 , частично стабилизированный Y_2O_3 . Данный материал позволяет обеспечить измерение кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута в диапазоне ТДА кислорода от 10^{-7} до единицы при температурах от 300 до 700 °С, что подтверждается испытаниями экспериментальных образцов датчиков ТДА кислорода, в которых использовался этот тип керамики. Исследования термостойкости КЧЭ показали, что керамика из частично стабилизированного диоксида циркония выдерживает изменения температуры со скоростью до 100 °С/с.

Разработана оптимальная геометрическая форма керамического чувствительного элемента (рис. 3) на основании расчетных нагрузок от гидро- и термомеханических воздействий тяжелого жидкометаллического теплоносителя. Конструкция датчика ТДА кислорода предполагает соединение чувствительного элемента из твердого электролита в виде керамической капсулы с металлическим корпусом. Для герметичного и надежного соединения, работающего в условиях повышенных температур, давлений, гидродинамических нагрузок и воздействий жидкометаллической среды, был разработан способ соединения керамики с помощью ситалла, относящегося к классу кристаллизуемых стекол.



Рис. 3. Керамические чувствительные элементы датчиков контроля ТДА кислорода



Рис. 4. Образцы датчиков активности кислорода капсульного типа

Разработанные в ГНЦ РФ-ФЭИ лабораторные датчики контроля ТДА кислорода в ТЖМТ (рис. 4) запатентованы [9]. Эти датчики используются в экспериментах на установках как с неподвижным (статическим) теплоносителем, так и в циркуляцион-

ных стендах в ГНЦ РФ-ФЭИ, а также в других организациях: НИКИЭТ (Москва), ЦНИИ КМ «Прометей» (С.-Петербург), ОКБ «Гидропресс» (Подольск), НГТУ им. Р.Е. Алексеева (Н. Новгород), Исследовательский центр ENEA (Бразимоне, Италия), ЦКБМ (Сосновый Бор Ленинградской обл.).

РЕГУЛИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

Разработка процессов и систем непрерывного регулирования содержания кислорода в ТЖМТ началась в ГНЦ РФ-ФЭИ в 70-х годах прошлого века. Вначале наибольшее внимание было уделено газофазным методам, предполагающим подачу в установку с ТЖМТ газообразного кислорода либо смесей типа H_2-H_2O-He (Ar).

Опыт показал, что при применении газофазных методов регулирования содержания кислорода в ТЖМТ имеют место или возможны отрицательные побочные явления. Масштабы этих явлений и их возможные последствия таковы, что использование газовых смесей с целью непрерывного регулирования содержания кислорода не позволяет в полном объеме решить задачу поддержания заданных кислородных режимов в процессе работы установок с ТЖМТ во всех предусмотренных эксплуатационных режимах.

В дальнейшем специалистами ГНЦ РФ-ФЭИ был разработан метод регулирования окислительного потенциала теплоносителя, основанный на использовании процесса растворения твердофазного оксида свинца, помещаемого в поток теплоносителя – так называемый твердофазный метод регулирования [10]. Этот метод заключается в управляемом растворении гранул оксида свинца, изготовленных по специальной технологии и размещаемых в специальной реакционной емкости в виде засыпки, через которую организуется поток ТЖМТ. Гранулы оксида свинца, контактируя с тяжелым жидким металлом, растворяются, обогащая расплав кислородом, который далее транспортируется по всему контуру с потоком теплоносителя. Твердофазный метод регулирования поясняется схемой, представленной на рис. 5.

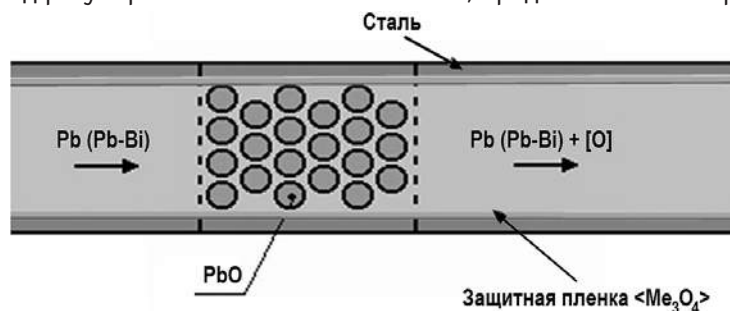


Рис. 5. Схема твердофазного метода регулирования содержания кислорода в ТЖМТ

Техническая реализация твердофазного метода регулирования ТДА кислорода в свинецсодержащих теплоносителях осуществляется с помощью специально разрабатываемых устройств – массообменных аппаратов (МА) – составной части комплекса средств технологии ТЖМТ [11].

Принципиальная возможность использования процесса растворения твердофазных оксидов с целью регулирования содержания кислорода (по параметру ТДА) следует из термодинамического анализа системы «оксид свинца – ТЖМТ». Вопрос о возможности и целесообразности практического применения метода связан с выяснением кинетических характеристик процесса растворения оксида свинца в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях.

Для описания процесса растворения оксида свинца в расплавах свинца и свинца-висмута справедливо применение закона кинетики растворения, в соответствии с ко-

торым плотность потока вещества с поверхности растворения пропорциональна концентрационному недонасыщению раствора:

$$j = K_p \cdot (C_S - C), \quad (4)$$

где K_p – коэффициент скорости растворения; C_S – концентрация насыщения при данной температуре; C – концентрация примеси в объеме жидкости. K_p является основным количественным параметром кинетики процесса растворения. Величина $1/K_p$ имеет смысл сопротивления процессу растворения:

$$1/K_p = 1/K_R + 1/K_D, \quad (5)$$

где K_R , K_D – константы скоростей межфазового перехода и диффузионного отвода примеси.

Из рассмотрения природы отдельных стадий процесса растворения следует, что константа K_R зависит только от температуры. Величина K_D связана с условиями диффузии растворенной примеси через возникающий у поверхности твердого тела пограничный слой. Поэтому для K_D характерна зависимость от гидродинамических условий у поверхности раздела «твердое - жидкое», определяемых, с одной стороны, гидродинамическими характеристиками набегающего потока и, с другой стороны, структурой поверхности образца и его геометрической формой. Таким образом, факторами, влияющими на величину коэффициента массоотдачи в процессе растворения, являются температура в зоне реакции, скорость и характер движения набегающего потока, геометрия растворяющегося тела и структура его поверхности, концентрация кислорода в теплоносителе.

Применительно к задаче регулирования ТДА кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута) на основе использования твердофазного оксида свинца под производительностью процесса подразумевается количество растворенного кислорода, выносимого потоком теплоносителя из зоны растворения в единицу времени. Производительность в значительной степени определяется потоком кислорода с поверхности растворения S_p , который может быть найден по формуле

$$dm_{[O]}/dt = K_p \cdot (1 - a_{[O]}) \cdot S_p, \quad (6)$$

где K_p – коэффициент скорости растворения, кг/(м²·с); $a_{[O]}$ – термодинамическая активность кислорода в расплаве; S_p – площадь поверхности растворения, см².

Для расчета коэффициента скорости растворения оксида свинца разного вида (порошок, пленка, таблетки) в расплавах свинца-висмута и свинца в статических условиях были получены эмпирические зависимости K_p от температуры.

Результаты экспериментальных исследований растворения гранул оксида свинца (PbO) в условиях обтекания теплоносителем обобщены в виде критериальных зависимостей [10]

$$Sh = 8,710^{-4} \cdot Re^{1,42} \cdot Sc^{0,83} \quad \text{для Pb при } Re = 1000 - 5000, Sc = 30 - 200, \quad (7)$$

$$Sh = 3,810^{-2} \cdot Re^{0,7} \cdot Sc^{0,67} \quad \text{для Pb-Bi при } Re = 150 - 7000, Sc = 150 - 900, \quad (8)$$

где Sh – критерий Шервуда; Re – критерий Рейнольдса; Sc – критерий Шмидта или диффузионный Прандтль. Данные соотношения имеют относительную погрешность вычисления порядка 30%.

Зависимости (7) и (8) позволяют выполнить расчетную оценку удельного потока кислорода с поверхности зернистого слоя гранул PbO массообменного аппарата в расплаве Pb или Pb-Bi соответственно. Методика расчета представлена в работе [12].

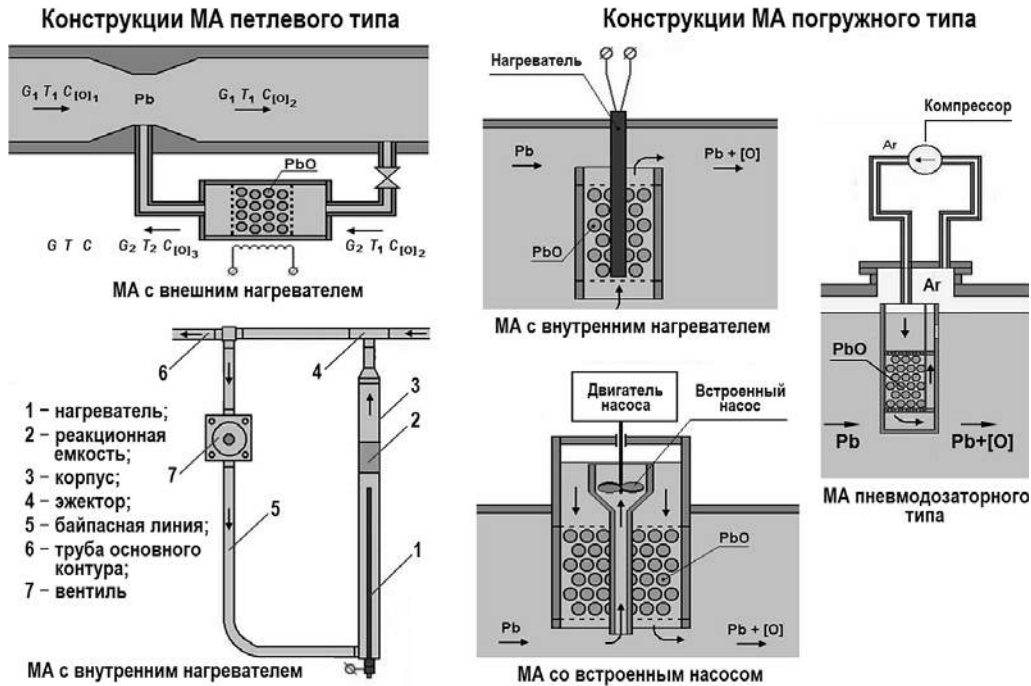


Рис. 6. Схемы конструкций массообменных аппаратов

К настоящему времени в ГНЦ РФ-ФЗИ для регулирования содержания растворенного кислорода разработаны массообменные аппараты – устройства различных конструкций (рис. 6) и принципов организации процесса растворения твердофазных оксидов свинца [13]. Накоплен значительный опыт по испытаниям и эксплуатации различных конструкций МА на исследовательских стендах со свинцово-висмутовым и свинцовым теплоносителями, который свидетельствует об их надежности и отсутствии отрицательного воздействия на контур в целом.

В МА с внутренним нагревателем регулирование производительностью основано на зависимости скорости растворения оксида свинца от температурных и гидродинамических условий в окрестности твердофазного окислителя. Следовательно, производительность МА регулируется путем изменения мощности нагревателя, что приводит к изменению температуры в реакционной емкости данного устройства и расхода теплоносителя через нее за счет действия сил естественной конвекции. Конструктивное оформление МА с внутренним нагревателем может существенно отличаться, разработаны устройства как петлевого, так и погружного типов (см. рис. 6).

Учитывая, что скорость растворения гранул оксида свинца зависит от гидродинамических условий их обтекания, возможно регулирование потоком кислорода из массообменного аппарата при постоянной температуре за счет изменения только расхода теплоносителя через засыпку. Для создания и регулирования расхода МА в этом случае должен быть оснащен встроенным насосом. В данном варианте возможно использование портативных осевых, центробежных или электромагнитных насосов.

МА со встроенным насосом можно рекомендовать для использования на крупных экспериментальных стендах, ядерных энергетических установках, где требуются значительные потоки кислорода.

Для обеспечения циркуляции теплоносителя через массообменный аппарат может быть использован эффект газлифта при барботаже газовой смеси в вертикальном канале. Принципиальными особенностями такого массообменного аппарата являются необходимость подвода газа и расположение МА в части контура, имею-

щей границу раздела фаз «теплоноситель - газовый контур». В данном варианте МА технически сложно осуществить непрерывный контроль количества вводимого в теплоноситель кислорода в процессе эксплуатации. Неоспоримое преимущество такого типа МА заключается в отсутствии каких-либо исполнительных механизмов под уровнем теплоносителя. Побудитель расхода газа с аэрозольным фильтром расположен за пределами жидкометаллического контура, и при необходимости может быть отсечен от газового контура для профилактического осмотра или ремонта без разгерметизации установки в целом.

Другим вариантом конструкции МА, где в качестве побудителя расхода используется газ, является устройство пневмодозаторного типа с использованием газового поршня. Такой аппарат подает растворенный кислород в основной контур порциями. За каждый цикл работы МА подается одна порция растворенного кислорода. К особенностям конструкции следует отнести наличие индивидуального газового контура МА и дискретный ввод кислорода в теплоноситель. Устройство следует размещать в части циркуляционного контура установки, имеющей границу раздела фаз «теплоноситель - газовый контур». Устройства пневмодозаторного типа рекомендованы для оснащения исследовательских стендов и установок по отработке технологии тяжелых теплоносителей, проведения материаловедческих и теплогидравлических исследований.

При использовании МА и ДАК возможна полная автоматизация процесса контроля и регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ, играющая крайне важную роль в технологии обеспечения коррозионной стойкости сталей, поскольку требуется непрерывное поддержание требуемого кислородного потенциала теплоносителя во всех режимах эксплуатации установки с ТЖМТ.

Автоматизация процесса поддержания заданного кислородного режима в ТЖМТ реализуется с помощью специальной автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода, образцы которой разработаны в ГНЦ РФ-ФЭИ [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кислород, растворенный в ТЖМТ, играет важнейшую роль в технологии обеспечения противокоррозионной защиты конструкционных сталей циркуляционного контура и оборудования.

Для контроля содержания кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута в ГНЦ РФ-ФЭИ разрабатываются датчики на основе твердого оксидного электролита. Разработаны оптимальная геометрическая форма керамического чувствительного элемента и конструкция датчика для работы в условиях гидро- и термомеханических воздействий тяжелого жидкометаллического теплоносителя.

Датчики характеризуются высокой чувствительностью (до $a_{[O]} = 10^{-7}$), высоким быстродействием, способностью работать длительное время в условиях повышенных температур (до 700 °С) и термоударов (до 100 °С/с), надежностью и стабильностью проводящих и механических свойств в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

Наиболее оптимальным методом для регулирования содержания кислорода в ТЖМТ является твердофазный метод, основанный на управляемом растворении твердофазного оксида свинца в потоке теплоносителя.

Исследована кинетика растворения оксида свинца (PbO) в расплавах свинца и свинца-висмута. Получены эмпирические зависимости для расчета кинетических характеристик процесса растворения гранул из оксида свинца в тех или иных температурных и гидродинамических условиях.

Накоплен значительный опыт по разработке, исследованию характеристик и эк-

сплуатации различных конструкций массообменных аппаратов (средств реализации твердофазного метода регулирования) на исследовательских стендах и установках со свинцово-висмутовым и свинцовым теплоносителями. Созданные МА обладают высокой надежностью, позволяют реализовать тонкое регулирование скорости ввода кислорода и не оказывают отрицательного воздействия на контур в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России и имеет уникальный идентификатор ПНИЭР – RFMEFI62614X0002.

Литература

1. *Rodigina E.N., Gomel'skii K.Z., Luginina V.F.* // Zhur. Fiz. Khim. – 1961. – Vol. 35. – P. 1799.
2. *Alcock C.B. and Belford I.N.* Thermodynamics and Solubility of Oxygen in Liquid Metals from E.M.F. Measurements Involving Solid Electrolytes // Trans. Faraday Society. 1964. – Vol. 60. – No 497. – PP. 822-835.
3. *Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S.* Diffusivity, Activity and Solubility of Oxygen in Liquid Lead and Lead-bismuth Eutectic Alloy by Electrochemical Methods // J. Nucl. Mater. – 2006. – No. 349. – PP. 133-149.
4. *Громов Б.Ф., Орлов Ю.И., Мартынов П.Н., Гулевский В.А.* Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец) / Сб. докл. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ. 1999. – Т1. – С. 92-106.
5. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies // OECD/NEA Nuclear Science Committee, 2007. ISBN 978-92-64-99002-9. – 693 p.
6. *Громов Б.Ф., Шматко Б.А.* Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1996. – №4. – С. 35-41.
7. *Мартынов П.Н., Чернов М. Е., Шелеметьев В.М.* Капсульные твердоэлектролитные датчики для контроля кислорода в жидкостях и газах // Новые промышленные технологии. ЦНИЛОТ. – 2004. – №3. – С. 26-29.
8. *Чернов М.Е.* Датчик капсульного типа для контроля кислорода в контурах ЯЭУ с теплоносителями свинец и свинец-висмут / Кандидатская диссертация. Обнинск, 2004. – 173 с.
9. *Мартынов П.Н., Чернов М.Е., Гулевский В.А.* Патент 2298176 РФ, МПК G01N 27/46. Твердоэлектролитный датчик концентрации кислорода и способы его изготовления. 2007.
10. *Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Симаков А.А. и др.* Твердофазная технология регулирования кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях // Новые промышленные технологии. ЦНИЛОТ. – 2004. – №3. – С. 30-34.
11. *Мартынов П.Н., Рачков В.И., Асхадуллин Р.Ш. и др.* Анализ современного состояния технологии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей // Атомная энергия. – 2014. – №4. – С. 234-240.
12. *Легких А.Ю., Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н.* Методика расчета массообменных аппаратов с твердофазным источником кислорода / Сб. докл. Всероссийской научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах. (Теплофизика-2011)», Обнинск, 19 – 21 октября 2011 г. – С. 280 – 290.
13. *Симаков А.А., Асхадуллин Р.Ш., Легких А.Ю.* Твердофазные окислители теплоносителей Рb-Vi и Рb для формирования и сохранения противокоррозионных пленок на сталях // Новые промышленные технологии. ЦНИЛОТ. – 2011. – №1. – С. 33-39.
14. *Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Легких А.Ю. и др.* Автоматизированная система управления термодинамической активностью кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях. / Сб. научных трудов «Избранные труды ФЭИ». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2011. – С. 188-191.

Поступила в редакцию 03.02.2016 г.

Авторы

Легких Александр Юрьевич, старший научный сотрудник, канд. техн. наук
E-mail: alegkikh@ippe.ru.

Асхадуллин Радомир Шамильевич, заместитель директора отделения физико-химических технологий, доцент, канд. техн. наук
E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Садовничай Роман Петрович, научный сотрудник
E-mail: rsadovnichiy@ippe.ru

UDC 621.039.534

ASSURANCE OF CORROSION RESISTANCE OF STEELS IN HEAVY LIQUID METAL COOLANTS

Legkikh A.Yu., Askhadullin R.Sh, Sadovnichiy R.P.

JSC «SSC RF–IPPE»,

1 Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

ABSTRACT

The article is aimed at the analysis of up-to-date, experimentally-proved methods and equipment to provide conditions in the heavy liquid metal coolants for building up protective oxide coatings on the steel surface and maintaining their integrity during facility operation. Since these protective coatings are based on the oxides of steel elements, then the content of dissolved oxygen in the coolant is one of the key parameters determining their integrity. Analysis of data obtained by the Russian and foreign researchers on the oxygen solubility in liquid lead and lead-bismuth was made. This solubility is critical parameter that makes it possible to determine concentration of oxygen dissolved in heavy liquid metal coolant. There is a review of the latest developments in the area of the equipment for control of oxygen dissolved in the liquid lead and lead-bismuth, that has shown good results in the laboratory studies and has been used in the experimental facilities and test loops for justification of technology and testing components of reactor facilities with heavy liquid metal coolants designed in Russia (BREST-OD-300 and SVBR-100). An overview of the main mass exchanger designs (devices for controlled oxygen adding to the coolant) developed by the specialists of JSC “SSC RF – IPPE” during the recent 15 years, is presented. The answer is given to the question concerning practicability of mass exchangers application and their advantages over the gas-phase methods of oxygen adding. Design features of all types of mass exchangers are described. Results of the analysis show that highly effective and reliable devices have been created up to date, that are capable of monitoring and controlling conditions required for assuring corrosion resistance of structural steels in heavy liquid metal coolants in the long-term operation (tens of thousands hours).

Key words: oxygen sensor, corrosion control, oxygen content, mass exchanger, oxide film, solubility, lead, lead-bismuth, coolant, technology.

REFERENCES

1. Rodigina E.N., Gomeľ'skii K.Z., Luginina V.F. *Zhur. Fiz. Khim.* 1961, v.35, p. 1799
2. Alcock C.B. and Belford I.N. Thermodynamics and Solubility of Oxygen in Liquid Metals from E.M.F. Measurements Involving Solid Electrolytes. *Trans. Faraday Society*, 1964, v. 60, no. 497, pp. 822-835.
3. Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S. Diffusivity, Activity and Solubility of Oxygen in Liquid Lead and Lead-bismuth Eutectic Alloy by Electrochemical Methods, *J. Nucl. Mater.*, 2006, iss. 349, pp. 133-149.
4. Gromov B.F., Orlov Yu.I., Martynov P.N., Gulevsky V.A. Issues of technology of heavy liquid metal coolants (lead-bismuth and lead). *Proceedings of Conference «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technologies»*. Obninsk. SSC RF-IPPE Publ. 1999, v.1, pp. 92-106 (in Russian).

5. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, OECD/NEA Nuclear Science Committee, 2007. ISBN 978-92-64-99002-9, 693.
6. Gromov B.F., Shmatko B.A. Physical and Chemical Properties of Liquid Lead-Bismuth. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 1996, no.4, pp. 35-41 (in Russian).
7. Martynov P.N., Chernov M.E., Shelemetyev V.M. Solid electrolyte capsule sensors for oxygen monitoring in liquids and gases. *New industrial technologies, TsNILOT*. 2004, no. 3, pp. 26-29 (in Russian).
8. Chernov M.E. *Datchik kapsul'nogo tipa dlya kontroya kisloroda v konturah YaEU s teplonositelyami svinec i svinec-vismut*. Diss. kand. tekhn nauk [Capsule type sensor for oxygen control in NPP circuits with lead and lead-bismuth coolants]. Cand. tech. sci. diss]. Obninsk, 2004. 173 p. (in Russian).
9. Martynov P.N., Chernov M.E., Gulevsky V.A. *Tverdoelektrolitnyj datchik koncentracii kisloroda i sposoby ego izgotovleniya* [Solid electrolyte sensor of oxygen content and methods of its fabrication]. Patent 2298176 RF, MPK G01N 27/46. 2007 (in Russian).
10. Martynov P.N., Askhadullin R.Sh., Simakov A.A., Lanskih V.S., Gulevsky G.V. Solid phase technology of oxygen control in heavy liquid metal coolants. *New industrial technologies. TsNILOT*. 2004, no. 3, pp. 30-34 (in Russian).
11. Martynov P.N., Rachkov V.I., Askhadullin R.Sh., Storozhenko A.N., Ulyanov V.V. Analysis of Modern State of Lead and Lead-Bismuth Coolant Technology. *Atomnaya Energiya*. 2014, no. 4, pp. 234-240 (in Russian).
12. Legkikh A.Yu., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N. Metodika rascheta massoobmennyyh apparatov s tverdogaznym istochnikom kisloroda [Technique of calculation of mass exchangers with solid phase oxygen source], Sb. dokl. Vserossiyskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Teplofizicheskie eksperimental'nye i raschyotno-teoreticheskie issledovaniya v obosnovanie harakteristik i bezopasnosti yadernyh reaktorov na bystryh nejtronah. (Teplofizika-2011)» [Proceedings of All-Russia Scientific and Technical Conference "Thermal Physics Experimental and Analytical Studies for Justification of Characteristics and Safety of Fast Reactors (Thermal Physics-2011)"]. Obninsk, 19-21 Dec. 2011, pp. 280-290 (in Russian).
13. Simakov A.A., Askhadullin R.Sh., Legkikh A.Yu. Solid phase oxidizers of Pb-Bi and Pb coolants for creation and maintaining of anti-corrosion films on the steels. *New industrial technologies. TsNILOT*. 2011, no. 1, pp. 33-39 (in Russian).
14. Martynov P.N., Askhadullin R.Sh., Legkikh A.Yu., Simakov A.A., Chaban A.Yu., Sadovnichiy R.P. Avtomatizirovannaja sistema upravlenija termodinamicheskoy aktivnost'ju kisloroda v svincovom i svincovo-vismutovom teplonositeljah [Automatic system of control of oxygen thermodynamic activity in lead and lead-bismuth coolants]. *Sb. nauchnyh trudov «Izbrannyye trudy FEI»* [IPPE Selectas]. Obninsk, JSC «SSC RF-IPPE» Publ. 2011, pp. 188 – 191 (in Russian).

Authors

Legkikh Aleksandr Yur'evich, Senior Researcher, Cand. Sci. (Enrineering)

E-mail: alegkikh@ippe.ru

Askhadullin Radomir Shamil'evich, Deputy Director,

Associate Professor, Cand. Sci. (Enrineering)

E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Sadovnichiy Roman Petrovich, Researcher,

E-mail: rsadovnichiy@ippe.ru