

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ПОВЕРХНОСТЕЙ СТАЛЕЙ В РАСПЛАВАХ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

**О.В. Лаврова, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко**

*АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», 249033, г. Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, 1*



Представлена диаграмма состояния «железо - кислород», построенная в координатах «температура - ЭДС датчика активности кислорода» с электродом сравнения {Bi} -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В этой же системе координат рассчитаны положения оксидов некоторых элементов, являющихся легирующими добавками в конструкционных сталях, используемых в ядерных энергетических установках.

Показано, что состав и устойчивость оксидной системы на основе железа в расплавах тяжелых жидких металлов определяются температурой и парциальным давлением кислорода во внешней по отношению к ней среде. При изменении любого из этих параметров состав оксидной фазы изменяется с увеличением или уменьшением доли кислорода.

**Ключевые слова:** кислород, модель, железо, оксид, парциальное давление, примесь, расплав, растворимость, свинец, свинец-висмут, сталь, термодинамический анализ, массоперенос.

## ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВАХ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Разработка модели взаимодействия различных примесей с основными компонентами жидкометаллического теплоносителя и между собой, равно как и модели окисления конструкционных сталей кислородом, растворенным в расплаве теплоносителя, является задачей, решение которой позволит обеспечить оптимальные условия эксплуатации конструкционных материалов ядерных энергетических установок с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ).

Для описания этих взаимодействий и построения модели массопереноса в технологии теплоносителя пользуются понятиями концентрации примеси в расплаве и ее термодинамической активности также в расплаве [1].

Однако в закрытой многокомпонентной системе «теплоноситель - кислород - сталь», удобнее представлять активности компонентов в виде соотношения парциальных давлений этих примесей в газовой фазе, равновесной с расплавом ( $a_i = p_i / p^0_i$ ) [2, 3]. В первую очередь, это касается кислорода, поскольку для любой системы «Me -  $\text{Me}_x\text{O}_y$ » активность молекулярного кислорода численно равна его парциальному давлению. Таким образом, для любой реакции окисления численные оценки равновесного со-

© О.В. Лаврова, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко, 2016

стояния могут быть представлены в одной и той же системе координат, а значит, их легко сравнивать. Взаимодействия компонентов в газовой фазе могут быть теоретически рассчитаны с высокой точностью по статистическим суммам состояний [4 – 5], тогда как для описания взаимодействия в жидкой среде необходимы экспериментальные исследования.

Анализ системы по парциальному давлению компонентов в газовой фазе в ряде случаев позволяет сделать дополнительные выводы, которые трудно получить, привязываясь к концентрациям компонентов конденсированной среды. Например, в работе [6] путем анализа процессов в газовой фазе было показано, что при окислении железа кислородом с парциальным давлением на уровне равновесия с расплавами свинца или свинца-висмута фронт реакции располагается на некотором удалении от твердого материала в пределах жидкого погранслоя для кислорода. Причем с уменьшением парциального давления кислорода при прочих равных условиях удаленность фронта реакции от твердой поверхности возрастает. Этот фактор отвечает за потери части выходящего железа в окружающую среду (в теплоноситель или в газовую фазу).

Проведенные оценки удобно представить в виде зависимостей электрохимического потенциала различных оксидных фаз от температуры  $\Delta E(t)$  относительно некоторой выбранной системы (нулевой потенциал). На этом принципе работают датчики кислорода в тяжелых теплоносителях [7], представляющие собой гальваническую ячейку с твердым электролитом и имеющие, как правило, в качестве электрода сравнения систему  $\{Bi\} - <Bi_2O_3>$ . Такую  $\Delta E(t)$ -диаграмму обычно используют для оценки состояния ТЖМТ по примеси кислорода.

Основным компонентом конструкционных сталей является железо, поэтому рассмотрение процессов окисления сталей в жидкометаллическом теплоносителе целесообразно начать с анализа поведения именно этого элемента. Такой анализ традиционно проводят в согласии с диаграммой состояния «железо - кислород» [4] для низкотемпературной области (рис. 1).

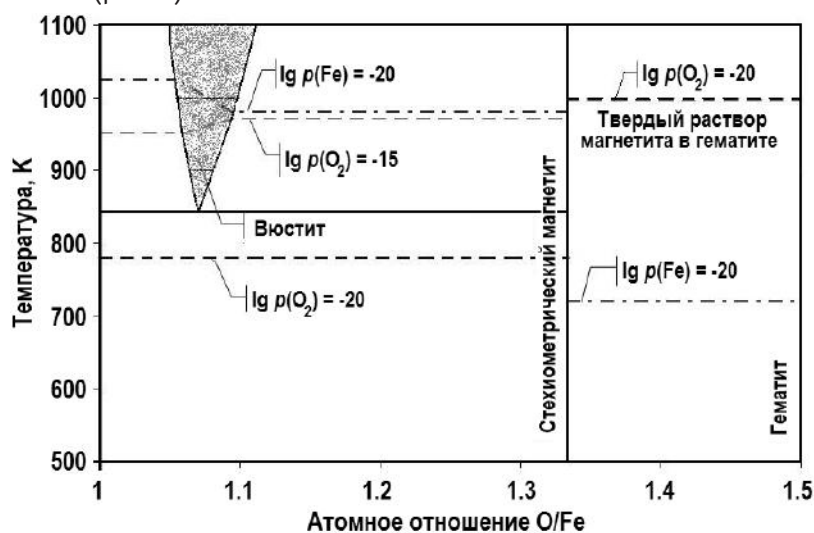


Рис. 1. Диаграмма состояния «железо - кислород» (низкотемпературная область) [4]

Интересующий нас диапазон температур  $\sim 250 - 650^\circ\text{C}$  и область составов между вюститом и магнетитом в литературе освещены довольно скупо. По данным многочисленных работ (например, [9]) в системе «железо - кислород» установлено существование трех стабильных оксидных фаз: вюстита (фаза переменного состава, близкого к  $\text{FeO}$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

В работе [4] для области составов между вюститом и магнетитом отмечено, что маг-

нетит со стороны вюстита не имеет области гомогенности и может рассматриваться как соединение стехиометрического состава. Здесь же сообщается, что в указанной области система состоит из двух конденсированных фаз – железа и магнетита, растворимость которых друг в друге незначительна.

Данные выводы, по-видимому, сделаны на основании различного рода исследований (металлография, рентген и пр.), проводимых при комнатной температуре после быстрого охлаждения образцов в изолированной емкости. Визуальное присутствие конденсированного железа в анализируемых образцах позволило авторам считать активность железа в данной области составов равной единице, а для расчета изобар кислорода воспользоваться температурной зависимостью давления насыщенного пара железа и константами диссоциации газообразного оксида (FeO).

Необходимо отметить особенность идентификации магнетита рентгеновскими методами, позволяющими выявить шпинельную структуру с соответствующим периодом решетки  $a = 0,8397$  нм [8, 9]. Однако кроме магнетита шпинельной структурой обладает ряд ферритов, идентифицировать которые рентгеновскими методами не всегда возможно. По-видимому, некоторый избыток железа или кислорода в структуре шпинели по сравнению со стехиометрическим магнетитом также не может существенно исказить параметры шпинельной решетки, по наличию которой и судят о присутствии «стехиометрического» магнетита.

Таким образом, используемые в настоящее время методы низкотемпературного исследования образцов не позволяют с уверенностью судить о том, что найденные фазы присутствовали при других температурных и окислительных условиях. Не исключено, что при окислении железа в условиях низкого окислительного потенциала при умеренных температурах синтезируются гомогенные оксидные фазы с пониженным содержанием кислорода относительно стабильного стехиометрического оксида.

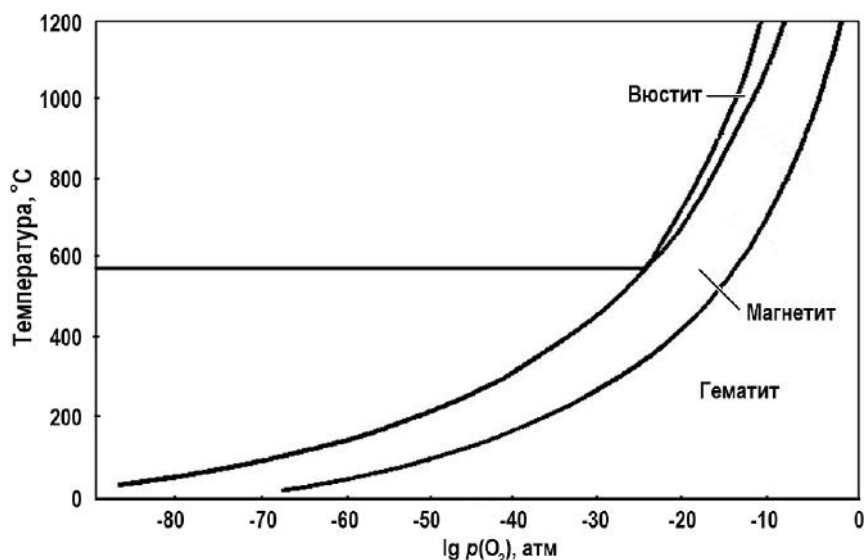


Рис. 2. Диаграмма равновесных фазовых превращений в системе «железо - кислород» [10]

Кроме приведенной на рис. 1 диаграммы состояния системы «железо - кислород» в литературе [10] приводят диаграмму равновесия оксидных фаз как функцию  $\lg p_{O_2} = f(T)$ . Изобары кислорода и изотермы перпендикулярны друг другу, как это и должно быть, поскольку термодинамический потенциал фазовых превращений определяется, по крайней мере, двумя степенями свободы – температурой и давлением (рис. 2).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИЗОБАР КИСЛОРОДА И ЖЕЛЕЗА

Для определения положения изобар кислорода и железа построим диаграмму состояния системы «железо-кислород» в координатах  $\Delta E$  [мВ] –  $t$  [°C] относительно равновесной системы {Bi} –  $\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle$ .

В соответствии с законом Нернста разность окислительных потенциалов между различными фазами может быть представлена разностью электрических потенциалов. При одинаковой температуре во всех кислородсодержащих фазах имеем

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_T}{z \cdot F} = \frac{(\Delta G^{\text{эл.ср.}} - \Delta G^{\text{среды}})}{z \cdot F} = \frac{RT(\ln p_{\text{O}_2}^{\text{эл.ср.}} - \ln p_{\text{O}_2}^{\text{среды}})}{4 \cdot 96487} = 4,96025 \cdot 10^{-5} T \cdot (\ln p_{\text{O}_2}^{\text{эл.ср.}} - \ln p_{\text{O}_2}^{\text{среды}}), \quad (1)$$

где  $z$  – число электронов, участвующих в реакции ( $z = 4$  для молекулы кислорода  $\text{O}_2$ );  $F$  – число Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $p_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода (атм.) в электроде сравнения (эл.ср.) и в контролируемой среде (среда);  $\Delta G_T$  – разность изобарно-изотермических потенциалов Гиббса для различных фаз.

Согласно уравнению (1), между двумя фазами, содержащими кислород, формируется электрическое поле, являющееся внешним по отношению к движущимся в этом поле заряженным частицам (электроны, анионы и катионы). При этом парциальное давление молекулярного кислорода определяет парциальное давление атомарного кислорода, который определяет парциальное давление ионов кислорода и электронов:

$$(\text{O}_2) = 2(\text{O}), \quad K_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^2 / p_{\text{O}} = f_1(T), \quad (2)$$

$$(\text{O}) + 2(e) = (\text{O}^{2-}), \quad K_0 = p_{\text{O}^{2-}} / (p_{\text{O}} \cdot p_e^2) = f_2(T), \quad (3)$$

$$\text{Me}^0 = \text{Me}^- + e, \quad K_{\text{Me}} = p_{\text{Me}^-} \cdot p_e / p_{\text{Me}} = f_3(T). \quad (4)$$

Значения  $\lg K_{\text{O}_2}$ ,  $\lg K_0$  так же, как и константы ионизации  $\lg K_{\text{Me}}$  для многих металлов, приведены в справочнике [10] с точностью до четвертого знака.

Таким образом, согласно уравнениям (2) – (4), через парциальное давление электронов, которое в закрытой равновесной системе одинаково и для кислорода, и для металла, формируется разность электрических потенциалов между различными фазами.

Парциальное давление кислорода над выбранной равновесной системой оценивается по величине стандартной энергии Гиббса:

$$\ln p_{(\text{O}_2)} = -\Delta G_T / (R \cdot T). \quad (5)$$

Для равновесной системы {Bi} +  $1/2(\text{O}_2)$  =  $\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle$  температурная зависимость парциального давления кислорода составляет [4]

$$\ln p_{\text{O}_2}^{\{\text{Bi}\}-\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle} = -20609/T + 10,188, \quad (6)$$

где скобки  $\langle \rangle$  обозначают вещество в твердой фазе; { } – в жидкой фазе; ( ) – в газовой фазе.

При проведении термодинамических расчетов необходимо помнить, что записанное уравнение реакции определяет все сосуществующие фазы системы. Например, равновесие реакции окисления металла  $\langle \{\text{Me}\} \rangle + n(\text{O}_2) = \langle \text{MeO}_{2n} \rangle$  нетождественно равновесию реакции термической диссоциации оксида  $\langle \text{MeO}_{2n} \rangle = (\text{Me}) + n(\text{O}_2)$ , поскольку в результате термической диссоциации оксида нельзя получить конденсированную фазу металла.

В отличие от равновесной металл-оксидной системы парциальное давление кислорода над чисто оксидной системой может быть определено по методике [4] путем нахождения минимума функции  $\Sigma p_i = f(p_0) \cdot (\partial \Sigma p_i / \partial p_0 = 0)$  с использованием балансового уравнения масс при конгруэнтном испарении конденсированного вещества (для маг-

нетита  $3\Sigma p_{O_2} = 4\Sigma p_{Fe}$ ); здесь  $p_i$  – парциальное давление каждого из компонентов газовой фазы, в том числе  $p_{(Fe)}$ ,  $p_{(O_2)}$ ,  $p_{(FeO)}$  и т.д.

Для системы  $\langle Fe \rangle - \langle Fe_3O_4 \rangle$  равновесное парциальное давление кислорода определяется с учетом энергии Гиббса образования магнетита из конденсированного железа и газообразного кислорода с давлением 1 атм. по реакции

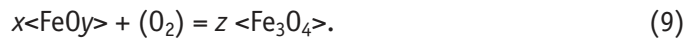


При  $a_{(Fe)} = 1$  (фаза) и  $a_{\langle Fe_3O_4 \rangle} = 1$  (фаза) получим

$$\lg p_{(O_2)} = -28795/T + 8,2505, \quad T < 843 \text{ K}, \quad (8a)$$

$$\lg p_{(O_2)} = -28660/T + 8,0820, \quad T > 843 \text{ K}, \quad (8b)$$

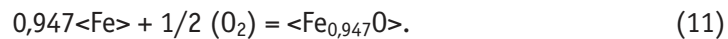
Выше 843 К начинается область существования вюстита. На высококислородной границе вюстита и магнетита имеем



Для равновесного парциального давления кислорода по реакции (9) выведено уравнение [3]

$$\lg p_{(O_2)} = -32676/T + 12,862, \quad T \text{ от } 843 \text{ до } 1184 \text{ K}. \quad (10)$$

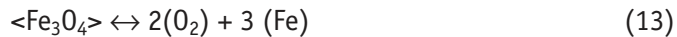
Равновесие вюстита с железом (низкокислородная граница вюстита)



описывается уравнением [3]

$$\lg p_{(O_2)} = -27511/T + 6,735, \quad T \text{ от } 843 \text{ до } 1184 \text{ K}. \quad (12)$$

При термической диссоциации стехиометрического магнетита



в температурном диапазоне ниже 843 К нами выведено уравнение

$$\lg p_{(O_2)} = -24221/T + 7,428. \quad (14)$$

Рассчитать парциальное давление паров железа можно путем использования уравнения (3) и очевидных уравнений для константы образования того или иного оксида железа, полагая, что равновесие наступает при пониженной активности железа, следовательно, при большем парциальном давлении кислорода:

$$a_{(Fe)} = p_{(Fe)} / p^{\circ}_{(Fe)}. \quad (15)$$

Давление насыщенного пара железа в интересующей нас температурной области может быть оценено путем линейной интерполяции данных [12] для реакции испарения железа



$$K = p^{\circ}_{(Fe)}, \quad (17)$$

$$\lg p^{\circ}_{(Fe)} = -21658/T + 7,5993. \quad (18)$$

Связь парциального давления железа с парциальным давлением кислорода над магнетитом с отклонениями от стехиометрии можно определить путем компиляции данных уравнений (8), (16) и (18):

$$\lg p_{(Fe)} = 13,201 - (2/3) \lg p_{(O_2)} - 40843/T. \quad (19)$$

По данным [4] в газовой фазе над системой Fe - O кроме газообразного железа, молекулярного и атомарного кислорода присутствуют мономеры (FeO), константа дис-

социации которых на атомы



описывается температурной зависимостью

$$\lg K = -21788/T + 5,6155. \quad (21)$$

Для перехода от давления атомарного кислорода к давлению молекулярного кислорода и наоборот используются значения константы диссоциации молекулярного кислорода [12]. В целом эти данные описываются полиномом, поэтому в зависимости от выбранного диапазона температуры уравнения линейной аппроксимации могут несколько отличаться друг от друга:

$$\lg K_{(\text{O}_2)} = -26246/T + 6,5985 \quad \text{для } T \text{ от } 250 \text{ до } 300^\circ\text{C}, \quad (22a)$$

$$\lg K_{(\text{O}_2)} = -26377/T + 6,7654 \quad \text{для } T \text{ от } 300 \text{ до } 650^\circ\text{C}. \quad (22b)$$

Задаваясь значениями  $p_{(\text{O}_2)}^{\text{среды}} = \text{const}$ , получим зависимости изобар кислорода от температуры.

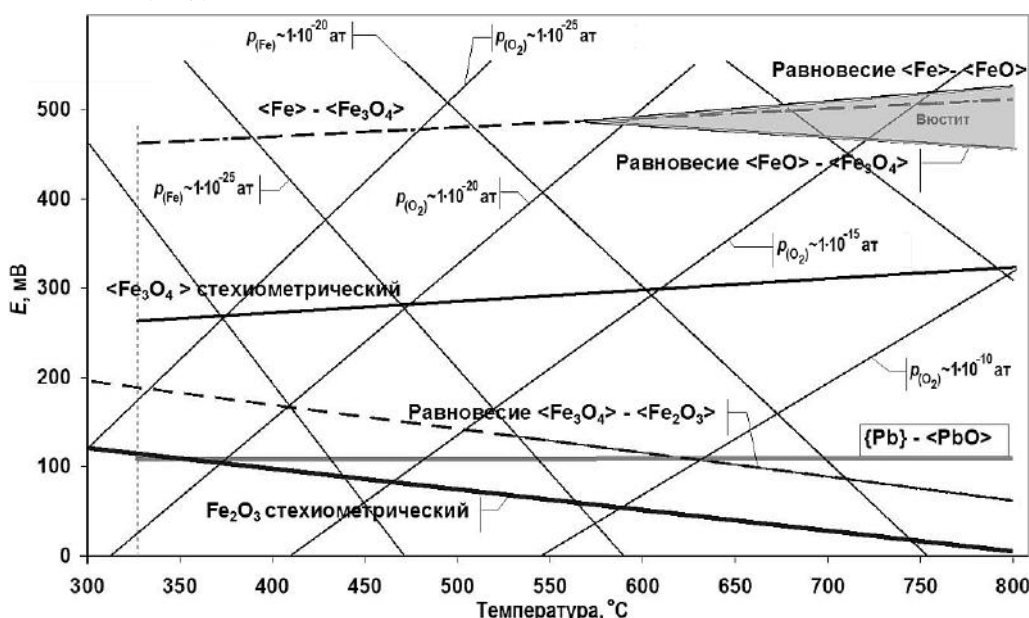


Рис. 3. Потенциалы равновесных фазовых превращений в системе «железо - кислород», и системы {Pb} - <PbO> относительно равновесной системы {Bi} - <Bi2O3>

Полученные результаты расчетов для фаз и фазовых переходов в системе «железо-кислород» преобразованы в разность электрических потенциалов относительно выбранного электрода сравнения и представлены на рис. 3. На этом же графике показаны положения изобар кислорода, а также изобары железа.

Изобары железа рассчитывались путем фиксирования значений  $p_{\text{Fe}}$  с учетом фазовых превращений в системе «железо-кислород». Учет фазовых превращений приводит к изменению угла наклона изобар железа по мере перемещения по окислительному потенциалу и температуре. Уравнения для пересчета некоторых изобар железа в сигнал датчика (мВ) представлены в табл. 1.

Линия равновесия {Pb} - <PbO> на рис. 3 представляет интерес для специалистов в области ТЖМТ. Положение данной линии рассчитывается автономно без учета каких-либо взаимодействий, кроме взаимодействия кислорода со свинцом.

Область диаграммы между равновесиями {Pb} - <PbO> и <Fe3O4> - <Fe2O3>, по-ви-



димому, отвечает условиям формирования плумбоферритов – сложных оксидов состава  $n\text{PbO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1

**Уравнения для расчета изобар железа E, мВ**

Изобара железа	Температура перехода от фазы $\langle\text{Fe}_3\text{O}_4\rangle$ к фазе $\langle\text{Fe}_2\text{O}_3\rangle$ , °C	Уравнение изобары железа для $\langle\text{Fe}_3\text{O}_4\rangle$	Уравнение изобары железа для $\langle\text{Fe}_2\text{O}_3\rangle$
$p^0_{(\text{Fe})} = -30$	412,6	$E = -2,71t + 1277$	$E = -2,4313t + 1162$
$p^0_{(\text{Fe})} = -25$	533	$E = -2,338t + 1379$	$E = -2,100t + 1252$
$p^0_{(\text{Fe})} = -20$	713	$E = -1,959t + 1477$	$E = -1,770t + 1343$

Еще один вопрос, возникающий из приведенных расчетов, это вопрос о составе оксидной фазы, образующейся на линиях равновесия  $\text{Me} - \text{Me}_x\text{O}_y$ . Для существования стехиометрических оксидов необходимо поддержание *больших* парциальных давлений кислорода и *меньших* парциальных давлений металла. Это означает, что совместное равновесное сосуществование стехиометрического оксида с конденсированной металлической фазой в одной закрытой системе невозможно. Эти фазы непременно должны обмениваться кислородом и металлом, поскольку в паровой фазе над оксидом дефицит металла, а в паровой фазе над металлом дефицит кислорода.

Для системы свинец-кислород достижение равновесия в системе  $\{\text{Pb}\} - \langle\text{PbO}\rangle$  означает достижение предельной концентрации кислорода в растворе. При этом достигается и предельное давление мономеров (PbO) в газовой фазе ( $p_{\text{PbO}}$ ). По-видимому, и для любой другой системы равновесие «металл - низший оксид» предполагает достижение состояния насыщения растворенным кислородом и начало образования твердой оксидной фазы. При этом формально рассчитанная активность металла незначительно меньше единицы и может быть использована для оценочных расчетов.

На графике рис. 4 в тех же координатах представлены положения некоторых оксидных систем на основе легирующих добавок в стали (хрома, кремния и никеля), на котором видно, что все металлооксидные системы имеют *большой* потенциал, чем соответствующие оксидные системы.

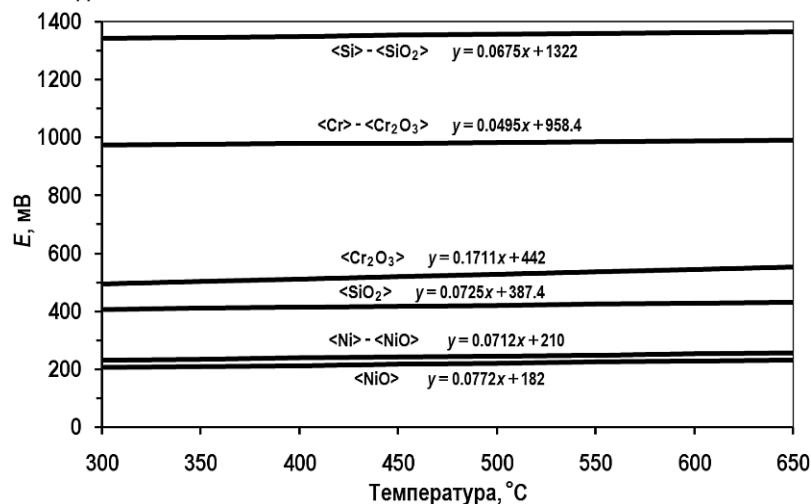


Рис. 4. Положения равновесия систем на основе легирующих компонентов сталей относительно электрода сравнения  $\{\text{Bi}\} - \langle\text{Bi}_2\text{O}_3\rangle$

Кроме того, стехиометрические оксиды различных металлов обладают контактной разностью потенциалов, которая может проявиться при низком кислородном потенци-

але внешней среды.

Расчитанные положения равновесия при термической диссоциации оксидов железа совпадают с данными программного ресурса по термодинамике [13] (Канада).

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ «РАСПЛАВ ТЯЖЕЛОГО МЕТАЛЛА - МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ - СТАЛЬ»

В представлениях большинства исследователей в условиях контуров ЯЭУ с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями основным оксидом на основе железа является магнетит, который образуется на поверхности сталей или в потоке теплоносителя и не подвержен трансформации.

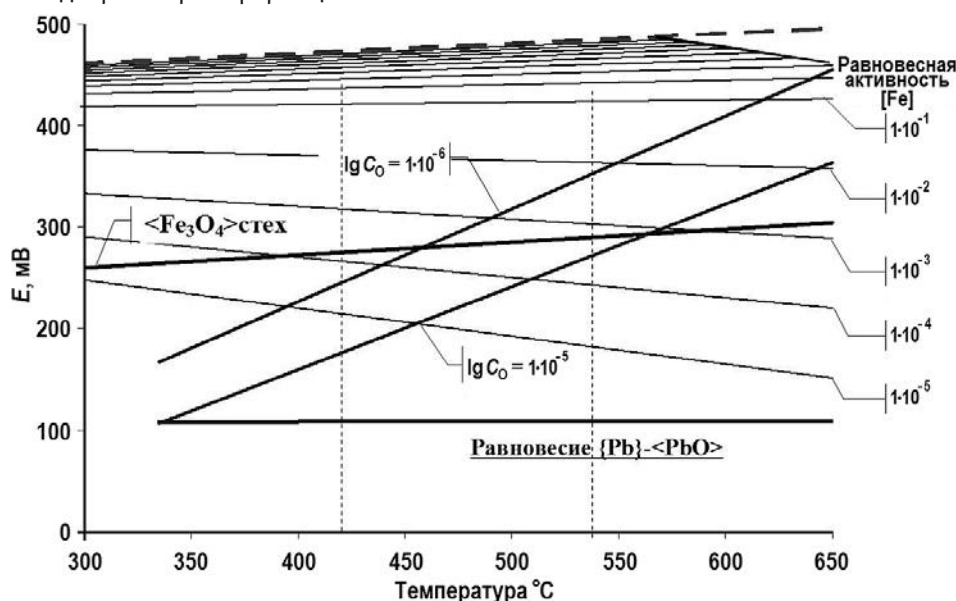


Рис. 5. Положение линий изоактивности железа и линий изоконцентрации кислорода для свинца относительно электрода сравнения {Bi} - <Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>

Однако, как видно на рис. 5, при температуре 540°C и концентрации кислорода в теплоносителе на уровне  $C_0 \approx 1 \cdot 10^{-6}$  масс образование стехиометрического магнетита из железа, поступающего из стали, и кислорода, поступающего из теплоносителя, невозможно. Формирующаяся при заданных условиях твердая фаза должна иметь активность железа на уровне  $a_{Fe} \leq 1 \cdot 10^{-2}$  (в первом приближении ~ 1% атомов железа должны находиться в неокисленном состоянии). При минимальной температуре контура 420°C при той же концентрации кислорода в теплоносителе состав оксидной фазы несколько превышает стехиометрический магнетит по содержанию кислорода. При концентрации кислорода на уровне  $C_0 \approx 1 \cdot 10^{-5}$  масс во всем рабочем диапазоне температуры состав оксидной фазы соответствует твердому раствору магнетита с гематитом.

При каждой температуре на сталях должны формироваться оксиды состава, соответствующего заданным условиям, поскольку перемещение по температурным зонам влечет за собой изменение условий по окислительному потенциалу даже при одинаковой концентрации растворенного в теплоносителе кислорода (см. рис. 5). Это, в частности, объясняет зависимость проницаемости магнетита от окислительного потенциала внешней среды, на которую обратил внимание Ю.Д. Третьяков [9].

Но даже сформировавшиеся ранее частицы новой фазы на основе железа при перемещении вместе с теплоносителем по неизотермическому контуру подвержены изменению состава, поскольку с изменением температуры изменяется и окислитель-



ный потенциал. При этом изменению состава подвержены, в первую очередь, внешние слои таких частиц, которые первыми вынуждены подстраиваться под внешние условия.

Представленный материал позволяет сделать дополнительные выводы, касающиеся процесса окисления конструкционных сталей.

Здесь уместно вспомнить работы В.И. Архарова, например, [14], который впервые обратил внимание на «соответствие структуры окалина по ее сечению диаграмме состояния системы «железо - кислород». При этом гомогенным областям диаграммы состояния соответствуют отдельные слои окалина, а двухфазным системам – узкие переходные зоны между слоями. В зависимости от условий получения окалина (температура, время экспозиции, потенциал окислительной среды) в ней могут присутствовать или отсутствовать те или иные фазы. «Окалина является своеобразным кинетическим слепком, отражающим все особенности фазовых превращений на заданном временном интервале», а последовательность превращений по сечению оксидной пленки на железе полностью соответствует диаграмме рис. 3, учитывающей не только температурные условия окисления, но и окислительные возможности внешней среды.

Проецируя принцип Архарова на материалы сложного состава, такие как конструкционные стали, следует предположить, что состав оксидных слоев на их поверхности также должен претерпевать последовательные превращения в соответствии с окислительными потенциалами оксидов на основе легирующих компонентов. Последовательность расположения таких слоев должна отвечать положению оксидов на диаграмме  $\Delta E_i(t)$ , а внешний слой окалина не может содержать фаз, окислительный потенциал которых превышает возможности внешней среды.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Низкотемпературная область диаграммы состояния «железо - кислород» построена в координатах «температура - окислительный потенциал» относительно показаний датчика термодинамической активности кислорода с электродом сравнения {Bi} -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

В выбранных координатах рассчитаны положения линий стехиометрических оксидов железа (магнетит и гематит), а также область существования вюстита. Здесь же показаны положения изобар кислорода, рассчитываемые независимо от рассматриваемой оксидной системы, а также изобары железа, положение которых определяется формируемым оксидом.

Показано, что в любой точке такой диаграммы, характеризующейся температурой и парциальным давлением кислорода, может быть рассчитана максимально возможная активность любого металла, а следовательно, построены изобары давления этого металла.

В соответствии с принципом В. Архарова последовательность образования оксидных слоев на сталях соответствует положению их электрического потенциала на диаграмме «температура - окислительный потенциал». При этом состав внешних слоев окалина должен соответствовать окислительному потенциалу внешней среды и не может его превышать.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Министерством образования и науки РФ от 19 августа 2015 г. № 14.579.21.0101 (уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57915X0101).

## **Литература**

1. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, OECD / NEA. – 2015. – No. 7268. – 954 p.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия. – 1978. – 640 с.

3. Туркдоган Е.Е.. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Metallurgia. – 1985. – 344 с.
4. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочник. – М.: Metallurgia. – 1986. – 344 с.
5. Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело - газ. / Сборник докладов всесоюзного совещания. Звенигород. – М.: Наука, 1984.
6. Лаврова О.В., Иванов К.Д., Ниязов С.-А.С., Асхадуллин Р.Ш., Легких А.Ю. Роль внешней диффузии при окислении конструкционных сталей в ТЖМТ // ВАНТ. Сер. Ядерно-реакторные константы. – 2014. – №1. – С. 69-78.
7. Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Стороженко А.Н., Чернов М.Е., Ульянов В.В., Шелеметьев В.М., Садовничий Р.П., Кузин П.В. Особенности метрологической поверки датчиков активности кислорода в жидкометаллических теплоносителях // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2012. – №3. – С. 68.
8. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов – Л.: Химия. – 1967. – 305 с.
9. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. / Пер. с англ. – Ленинград: Химия. – 1989. 455с.
10. Большая энциклопедия нефти и газа. Доступно на: <http://www.ngpedia.ru/> (16.05.2016).
11. Термодинамика восстановления оксидов железа. Доступно на: <http://helpiks.org/3-93906.html> (16.06.2016).
12. Термодинамические константы индивидуальных веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. Т. I-IV. – М.: Наука, 1978-1982. – 4000 с.
13. Средство для анализа химической термодинамики. Доступно на: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/> (16.06.2016).
14. Архаров В.И., Бланкова Н.Б. О структурных характеристиках окалина, используемых при исследовании механизма реакционной диффузии // Физика металлов и металловедение. – 1960. – Т.9. – Вып. 6. – С. 878-887.

Поступила в редакцию 22.06.2016 г.

#### Авторы

Лаврова Ольга Владимировна, старший научный сотрудник  
E-mail: [alegkikh@ipre.ru](mailto:alegkikh@ipre.ru).

Легких Александр Юрьевич, старший научный сотрудник, канд. техн. наук,  
E-mail: [alegkikh@ipre.ru](mailto:alegkikh@ipre.ru).

Стороженко Алексей Николаевич, начальник лаборатории, канд. физ.-мат. наук  
E-mail: [anstor@ipre.ru](mailto:anstor@ipre.ru).

UDC 544.3.032.7

## THERMODYNAMIC OXIDATION ASPECTS OF METALLIC IMPURITIES AND STEEL SURFACES IN HEAVY LIQUID METAL MELTS

Lavrova O.V., Legkikh A.Yu., Storozhenko A.N.

JSC «SSC RF-IPPE», 1 Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033, Russia

### ABSTRACT

Alternative approach to the analysis of the process of oxidation of metallic impurities and steel surfaces in heavy liquid metal (lead, lead-bismuth) melts is presented. Development of models of the interaction of impurities with the main components of heavy liquid metal melts and with each other as well as the model for simulation of oxidation of structural steels by oxygen dissolved in the melt is a vitally important task solution of which will allow performing the justifiable selection of optimal operating conditions for structural steels in nuclear power plants operated with heavy liquid metal coolants.

It is demonstrated in the present paper that composition and stability of iron-based oxide system in heavy liquid metal melts are determined by the temperature and partial pressure of oxygen in the ambient environment. When any of these parameters changes the oxide phase the composition changes with increasing or decreasing oxygen concentration.

It was suggested to examine transfer of components of steel through the oxide film as the physical model of oxidation of steel, i.e. as the movement of cations forced by electric field the strength of which corresponds to the difference between the electrochemical potentials of the oxide systems under study. In this case the steel matrix acts as the anode, the oxide film is a solid electrolyte, and the moving coolant containing oxygen acts as the cathode. Such analysis allows binding the transition from external conditions of oxidation of steels to internal conditions within the whole comprehensive picture.

**Key words:** oxygen, model, iron, oxide, partial pressure, impurity, melt, solubility, lead, lead-bismuth, steel, thermodynamic analysis.

### REFERENCES

- 1 Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, OECD/NEA, 2015. No. 7268.
2. Kireev V.A. *Kratkij kurs fizicheskoj khimii*. [Concise course on physical chemistry]. Moscow. Khimiya. Publ., 1978. 640 p. (in Russian).
3. Turkdogan E.E. *Fizicheskaja himija vysokotemperaturnyh processov* [Physical chemistry of high-temperature processes]. Moscow. Metallurgiya. Publ., 1985. 344 p. (in Russian).
4. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov. Spravochnik*. [Thermal dynamics of failures. Handbook]. Moscow. Metallurgiya. Publ., 1986. 344 p. (in Russian).
5. Vysokotemperaturnye fiziko-himicheskie processy na granice razdela tverdoe telo – gaz. Sbornik dokladov vsesojuznogo soveshhanija. Zvenigorod. Moscow. Nauka, Publ., 1984.
6. Lavrova O.V., Ivanov K.D., Niyazov S.-A.S., Ashadullin R.Sh., Legkikh A.Ju. Rol vneshney diffuzii pri okislenii konstruktsionnykh staley v TZhMT [The role of external diffusion in the oxidation of structural steels in heavy liquid-metal coolants]. *VANT. Seriya: Yaderno-reaktornye konstanty*. 2014, no. 1, pp. 69-78. (in Russian).
7. Martynov P.N., Ashadullin R.Sh., Storozhenko A.N., Chernov M.E., Ulyanov V.V.,

Shelemetiev V.M., Sadovnichiy R.P., Kuzin P.V. Osobennosti metrologicheskoy poverki datchikov aktivnosti kisloroda v zhidkometallicheskikh teplonositelyakh [Specific features of metrological calibration of oxygen activity sensors in liquid metal coolants]. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2012, no 3, p. 68 (in Russian).

8. Tretiakov Ju. D. *Termodinamika ferritov*. [Thermal dynamics of ferrites]. Leningrad. Khimiya Publ., 1967. 305 p. (in Russian).

9. Uhlig H.H., Revie R.W. Corrosion and corrosion control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering. Leningrad. Himiya. Publ., 1989. 455 p.

10. *Bolshaya Entsiklopediya Nefti i Gaza*. [Greater encyclopedia of oil and gas]. Available at: <http://www.ngpedia.ru/> (accessed 16 may 2016) (in Russian).

11. *Termodinamika vosstanovleniya oksidov zheleza* [Thermodynamics reduction of iron oxides]. Available at: <http://helpiks.org/3-93906.html> (accessed 16 june 2016) (in Russian).

12. Glushko V.P. *Termodinamicheskie konstanty individualnykh veshhestv. Spravochnik*. [Thermal dynamic constants of separate substances]. Vol. I-IV. Moscow. Nauka. Publ., 1978-1982. 4000 p. (in Russian).

13. Facility for the analysis of chemical thermodynamics. Available at: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/> (accessed 16 June 2016).

14. Arkharov V.I., Blankova N.B. O strukturnykh kharakteristikakh okaliny, ispol'zuemykh pri issledovanii mehanizma reakcionnoj diffuzii. [On the structural characteristic of hammer scales used during studies of reaction diffusion mechanism]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1960, v. 9, no. 6, pp. 878-887 (in Russian).

#### Authors

Lavrova Olga Vladimirovna, Senior Researcher, IPPE,  
E-mail: [alegkikh@ippe.ru](mailto:alegkikh@ippe.ru).

Legkikh Aleksandr Yurievich, Senior Researcher, IPPE, Cand. Sci. (Engineering)  
e-mail: [alegkikh@ippe.ru](mailto:alegkikh@ippe.ru).

Storozhenko Aleksey Nikolaevich, Head of Laboratory, IPPE, Cand. Sci. (Phys.-Math.)  
E-mail: [anstor@ippe.ru](mailto:anstor@ippe.ru).