

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

К.Д. Иванов, С.-А.С. Ниязов, О.В. Лаврова, С.В. Салаев, Р.Ш. Асхадуллин
*АО «ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского»
249033, Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1*



Рассмотрены основные методики исследования процесса окисления и оценки коррозионной стойкости конструкционных сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях в статических и динамических условиях. Показано, что основным недостатком этих методик является невозможность оценки результатов процесса в режиме реального времени. Предложена новая методика экспериментального определения скорости окисления сталей в расплаве тяжелых жидкометаллических теплоносителей (ТЖМТ), позволяющая измерять скорость реакции без разгерметизации установки путем периодического ввода доз воздуха известного объема и контроля времени его срабатывания. В качестве дополнительных данных в методике исследований предусматривалось использование результатов химико-спектрального анализа теплоносителя и шлаков после завершения экспериментальной кампании, а также металлографический анализ образцов сталей для определения толщины оксидного покрытия и сравнения его с расчетной величиной по интегральному усвоению кислорода системой. Для реализации методики предложена конструкция лабораторной установки, оснащенной датчиком термодинамической активности кислорода (ДАК) конструкции ГНЦ РФ-ФЭИ. Датчик сертифицирован Госстандартом России (сертификат RU. С.31.002 А №15464), зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений (№25282-03), допущен к применению в Российской Федерации.

Ключевые слова: массоперенос, теплоноситель, свинец, свинец-висмут, конструкционная сталь, технология теплоносителя, окисление сталей, оксидная пленка, кислород, датчик активности кислорода, кинетика окисления.

ВВЕДЕНИЕ

Рабочий ресурс конструкционных сталей РУ (реакторных установок) с ТЖМТ (тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями) во многом определяется характером и закономерностями процесса окисления их внутренних поверхностей кислородом, растворенным в теплоносителе [1 – 3]. На современном этапе создания реакторных устано-

© *К.Д. Иванов, С.-А.С. Ниязов, О.В. Лаврова, С.В. Салаев, Р.Ш. Асхадуллин, 2017*

вок с ТЖМТ требуются знания, позволяющие осуществлять численное моделирование протекающих процессов и прогнозировать ресурс работы конструкционных сталей [4].

Цель работы – анализ основных методик исследования процесса окисления и разработка методики экспериментального определения скорости окисления конструкционных сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях.

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Экспериментальные методики определения кинетики окисления сталей не отличаются разнообразием и, как правило, ограничиваются экспозицией образцов в теплоносителе при заданных условиях с последующим анализом полученной окарины (металлографический, весовой, рентгенографический и другие методы). По мере проведения опыта образцы отсаживают, тем самым обеспечивая промежуточные точки на кинетической кривой, которая, как правило, представляет зависимость толщины окарины от времени [5 – 9]. Не вдаваясь в тонкости эксперимента и интерпретации полученных результатов, отметим, что такие методики используются для исследования процесса окисления твердых металлов и в газовых средах, и в различных металлических расплавах.

Основной методической трудностью применительно к исследованию процесса в металлических расплавах является поддержание окислительного потенциала теплоносителя.

В статических экспериментальных установках [10] расплав быстро обедняется кислородом вследствие его низкой растворимости в жидком металле и относительно высокой скорости его потребления стальной поверхностью (в течение нескольких десятков минут).

Испытания в условиях неизотермических циркуляционных стендов, в некоторой степени имитирующих процессы в контурах реакторных установок, позволяют длительно удерживать концентрацию кислорода в теплоносителе за счет действия внутреннего постоянного источника кислорода и переноса кислорода с потоком теплоносителя в место расположения образцов [11]. При этом наряду с переносом кислорода к поверхности конструкционных материалов осуществляется перенос компонентов стали в противоположном направлении – в теплоноситель, где они также окисляются с соответствующим неучтенным расходом кислорода. Такие испытания весьма затратны, поскольку требуют значительного расхода электроэнергии и непрерывного наблюдения за работой оборудования в течение длительного времени.

Главным же недостатком традиционных методов испытаний (в статических или контурных установках) является то, что они позволяют получать результаты только в режиме *post-factum*. Кроме того, по окончании таких опытов зачастую невозможно навести баланс между поданным кислородом и кислородом, израсходованным на формирование защитной пленки на поверхности образцов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Для исследования процесса окисления сталей в ТЖМТ необходимо разработать новую методику, позволяющую определять значения скорости окисления без разгерметизации установки непосредственно в ходе эксперимента (в режиме *on-line*), не ожидая извлечения образцов. Кроме того, методика должна позволять поддерживать или, по крайней мере, контролировать условия окисления (температуру и окислительный потенциал). Чувствительность методики должна не уступать традиционным методикам и не исключать, а дополнять их, т.е. интегральный количественный результат процесса может быть оценен не только с помощью новой методики, но и традиционными методами – металлография, рентген, спектроскопия и пр. [10 – 13].

Для поддержания окислительного потенциала в системе необходимо наличие источ-

ника кислорода, который может быть внешним или внутренним. В любом случае необходимо знать его мощность (или скорость поступления кислорода в теплоноситель). Идеальным решением было бы устройство подачи кислорода, мощность которого была бы известна и регулируема. С помощью такого устройства можно было бы подобрать мощность источника таким образом, чтобы она соответствовала мощности стока и обеспечивала постоянство термодинамического потенциала кислорода в теплоносителе за время эксперимента. Такими источниками, в принципе, являются кислородные насосы на основе кислородоионных твердых электролитов. Однако при характерных для испытаний сталей температурах удельная мощность таких насосов по потокам кислорода остается достаточно низкой, что существенно сужает возможности их практического применения.

В то же время можно организовать процесс циклического повышения-понижения окислительного потенциала путем периодического ввода кислорода в систему. Измерение окислительного потенциала и одновременное измерение средней скорости реакции позволяют сопоставлять данные и выявлять зависимости скорости реакции от окислительного потенциала $q_0 = \varphi(p_{O_2})$ при постоянной температуре.

Периодический ввод кислорода в теплоноситель может быть осуществлен двумя альтернативными способами – путем ввода

- газообразного кислорода через поверхность раздела теплоносителя с газовой фазой;
- кислорода за счет растворения твердофазного источника, например, от гранулированного оксида свинца.

Известно, что любой химический процесс можно контролировать по скорости изменения массы любого из реагентов или по скорости накопления продуктов реакции. Если известна связь между реагентами и продуктами реакции (стехиометрия), то ответ на вопрос, по какому именно реагенту контролировать процесс, становится очевидным – по тому, по которому удобнее.

Компоненты сталей и продукты реакции – окисные пленки – являются внутренними элементами рассматриваемой системы, и их количественные характеристики можно измерить не открывая системы только в том случае, если есть средства неразрушающего контроля. Но на сегодня таких средств нет.

Для количественной оценки скорости окисления сталей оба предложенных способа требуют измерения количества вводимого кислорода и времени реакции системы.

Время реакции системы (время усвоения поданной дозы кислорода) может быть определено по показаниям датчика активности кислорода (ДАК), разработанного в ГНЦ РФ-ФЭИ [14]. Временем усвоения поданной дозы считается время от подачи кислорода до возврата показаний ДАК на исходный уровень. Электрический сигнал датчика ($E_{\text{ДАК}}$) по известным зависимостям может быть преобразован в активность кислорода, парциальное давление кислорода или в концентрацию кислорода в теплоносителе [15].

Учет количества поданного кислорода при первом способе ввода достаточно легко реализовать с помощью тарированного объема кислородосодержащей газовой смеси, например, воздуха. Использование атмосферного воздуха не требует разработки дополнительного оборудования для приготовления и хранения газов. Величина дозы воздуха легко измеряется объемом сосуда, в котором он находится, и атмосферным давлением.

Наиболее простыми устройствами ввода калиброванного объема газа являются шприцы для тарировки хроматографа, обычно поставляемые в комплекте ЗИП. Однако эти шприцы рассчитаны на единственный объем (обычно 1 см³) и не позволяют варьировать вводимую дозу газа. В то же время медицинские шприцы имеют широкий спектр размеров (от 0,5 до 100 см³) и могут с успехом использоваться для дозировки порций воздуха.

Масса кислорода, находящегося в 1 см^3 воздуха, рассчитывается исходя из молекулярной массы кислорода (32 г/моль), его объемной концентрации в воздухе (0,21%об) при давлении 1 атм. (760 мм рт.ст.) и составляет

$$m_0 = 0,21 \cdot 32 / (22,4 \cdot 1000) = 0,0003 \text{ г/см}^3.$$

Естественные колебания атмосферного давления в пределах $\pm 400 \text{ Па}$ ($\sim 30 \text{ мм рт.ст.}$) могут привести к ошибке в определении массы воздуха на уровне не более 0,5%отн.

Время $\Delta t = \tau_{\text{кон}} - \tau_{\text{нач}}$ усвоения поданной порции кислорода измеряется хронометром с учетом изменения показаний датчика активности кислорода, как время возврата показаний на исходный уровень $E(\tau_{\text{нач}}) = E(\tau_{\text{кон}})$, где $\tau_{\text{нач}}$ – момент ввода порции воздуха; $\tau_{\text{кон}}$ – момент возврата ЭДС ДАК на исходный уровень.

Измеренный таким образом средний поток кислорода всегда может быть преобразован в поток железа или в поток оксида в соответствии со стехиометрией. Интеграл по суммарному количеству поданного кислорода может быть использован для сведения материального баланса после окончания испытаний.

Принципиальная схема измерения скорости окисления сталей, контактирующих с ТЖМТ при заданной температуре, состоит в следующем:

- в герметичную установку, содержащую расплав жидкого металла с образцами стали известной площади поверхности, подается нужный объем (масса) кислорода (или воздуха);
- с помощью датчика активности кислорода фиксируется значение ЭДС гальванической ячейки датчика в момент подачи дозы кислорода;
- с помощью хронометра фиксируется время, за которое показания датчика возвращаются к исходному значению ЭДС.

Масса поданного кислорода (m_0) за время его усвоения (Δt) поверхностью стали известной площади (S) и будет являться искомой величиной удельной скорости окисления по кислороду:

$$q_0 = m_0 / (\Delta t \cdot S), \text{ г/(ч} \cdot \text{см}^2).$$

Из этого уравнения вытекают предельные возможности методики по определению потока кислорода данным способом.

Масса минимальной дозы кислорода $\sim (1,5 - 3) \cdot 10^{-4}$. Поверхность стали, которую реально организовать в условиях статической установки, $\sim n \cdot 100 \text{ см}^2$. При срабатывании такой дозы примерно за один час поток кислорода составит около $10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{ч)}$, а при возрастании времени срабатывания до десяти часов поток кислорода составит $\sim 10^{-7} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{ч)}$.

Дальнейшее повышение чувствительности, например, до $10^{-8} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ требует при прочих равных условиях увеличения продолжительности измерений еще на один порядок. Это повышает требования к герметичности установки, поскольку вынужденная компенсация потерь защитного газа, как правило, приводит к попаданию в установку неконтролируемого количества кислорода. Существует также возможность повысить чувствительность методики за счет развития поверхности стали. Однако в условиях ограниченного пространства статической установки существенное продвижение в данном направлении представляется проблематичным.

Для сравнения с традиционными методами исследования толщин оксидных пленок, погрешность измерения которых обычно не превышает 1 мкм, оценим эффективную толщину оксидной пленки при единичном измерении потока кислорода в предлагаемой методике. С учетом плотности стехиометрического кристаллического магнетита ($5,2 \text{ г/см}^3$) и его химической формулы получим, что его плотность по кислороду $\sim 1,4 \text{ г/см}^3$. Тогда для характерной площади поверхности образца в 100 см^2 эффективная толщина пленки при усвоении порции кислорода в $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ составит величину $\sim 10^{-2} \text{ мкм}$, т.е. чувствительность данной методики оказывается примерно на два порядка выше традиционной.

Второй способ ввода кислорода с использованием твердофазных оксидов может быть организован как от внешнего источника, так и от внутреннего, заранее размещенного в исследуемой системе. Организация ввода кислорода от внешнего источника требует разработки и изготовления специальной шлюзовой камеры, предотвращающей поступление в реакционную емкость неучтенного кислорода.

Более простым вариантом представляется размещение твердофазного источника кислорода внутри реакционной камеры, например, в газовом объеме, с возможностью перемещения его по вертикали для периодического погружения оксида свинца в расплав теплоносителя.

Чувствительность использования методики, включающей в себя ввод твердофазного источника кислорода, определяется балансом двух процессов – растворения оксида свинца и окисления стали. В условиях циркуляционных стэндов, т.е. при вполне определенных скоростях обтекания теплоносителем засыпки из гранулированного оксида свинца, соответствующих условиям РУ, скорость растворения оксида свинца изучена достаточно хорошо [16]. Однако для статических условий с обтеканием гранул исключительно в режиме естественной циркуляции, т.е. в режиме с относительно неопределенными гидродинамическими условиями, метод требует дополнительного экспериментального обоснования и тарировки.

Тарировку метода твердофазного ввода кислорода удобно провести путем сопоставления результатов подачи газообразного кислорода и кислорода от твердофазного источника по величине изменения ЭДС при воздействии на систему одним и другим способом.

УСТАНОВКА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

С учетом сформулированных требований разработана экспериментальная установка для реализации предложенного способа измерения потока кислорода (скорости окисления). Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

Установка состоит из цилиндрической полой реакционной камеры, в которую помещен металлический стакан из исследуемой стали с расплавом теплоносителя ($m \sim 5$ кг). В съемной крышке камеры имеется несколько отверстий с подводными трубками для размещения датчиков контроля состояния теплоносителя, подвода – отвода защитного газа и другого оборудования, необходимого в исследованиях. Цилиндрические образцы-свидетели для последующего металлографического анализа устанавливаются на штоке при монтаже установки.

Установка оснащена датчиком термодинамической активности кислорода (ДАК) конструкции ГНЦ РФ-ФЭИ. Разработанные датчики сертифицированы Госстандартом России (сертификат RU. С.31.002 А №15464), зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений (№25282-03) и допущены к применению в Российской Федерации. В подавляющем большинстве проведенных кампаний использовались датчики, в которых в качестве электрода сравнения использовалась система {Bi}-<Bi₂O₃>.

На этапе пусконаладочных испытаний были опробованы два способа подачи кислорода (в составе порций воздуха известного объема или в составе сфероидов оксида свинца).

На рисунке 2а в качестве поясняющих примеров представлены результаты воздействия доз воздуха по 20 мл на расплав Pb-Bi, находящийся в контакте со сталью ЭП-823, на рис. 2б – доз воздуха объемом 5 и 10 мл на расплав Pb-Bi, находящийся в контакте со сталью ЭП-302, при двух исходных уровнях окислительного потенциала теплоносителя.

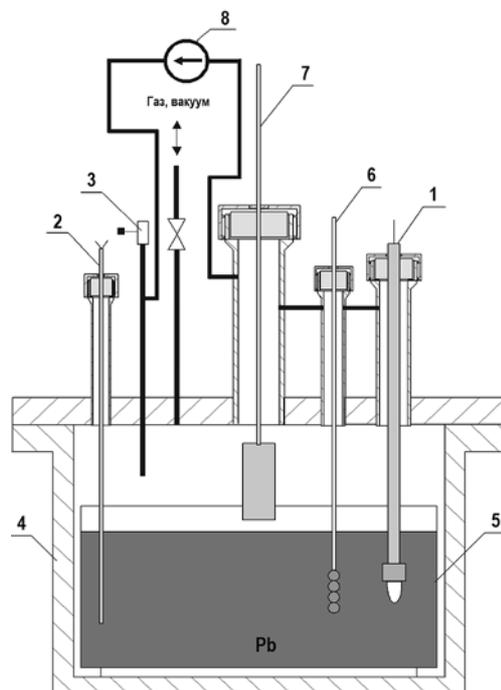


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования окисления сталей в ТЖМТ: 1 – датчик термодинамической активности кислорода; 2 – термопара; 3 – кран-дозатор; 4 – реакционная емкость; 5 – стальной стакан с теплоносителем; 6 – шток с шариками из Pb0; 7 – шток с образцами исследуемой стали; 8 – газодувка

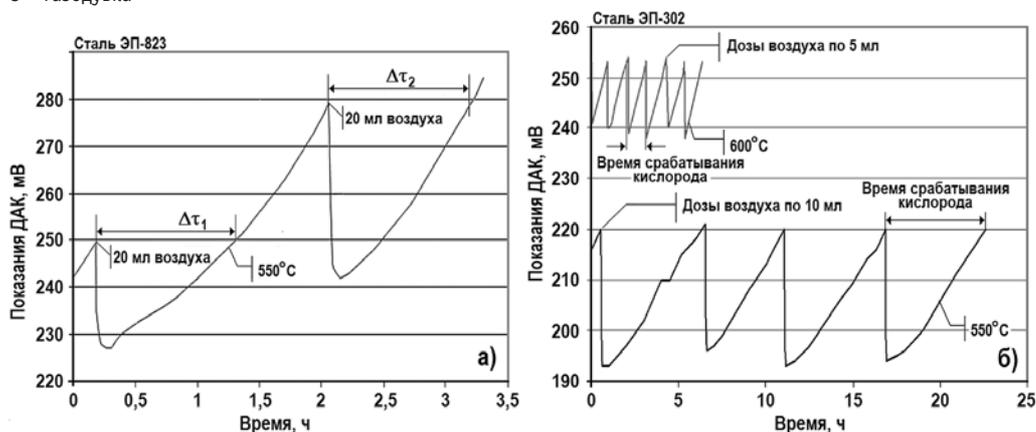


Рис. 2. Воздействие доз воздуха на процесс окисления стали ЭП-823 при 550°C в свинцовом теплоносителе (а) и стали ЭП-302 при 550 и 600°C в теплоносителе Pb-Bi (б)

Основные трудности реализации твердофазного способа дозированного ввода кислорода связаны с достоверностью оценки скорости растворения оксида. В частности, известно, что для процесса растворения оксидов свинца характерно определяющее влияние диффузионной стадии транспорта кислорода в жидком металле. Это означает, что гидродинамические условия обтекания оксидов жидким металлом существенным образом влияют на скорость растворения. Неопределенность в гидродинамических условиях, характерная для статических установок, может приводить к неопределенности как в скорости растворения, так и в оценке скорости окисления стали. Поэтому была сделана попытка тарировки вводимых с помощью твердых оксидов доз кислорода путем сравнения достигнутых результатов с результатами использования газофазного способа введения кислорода.

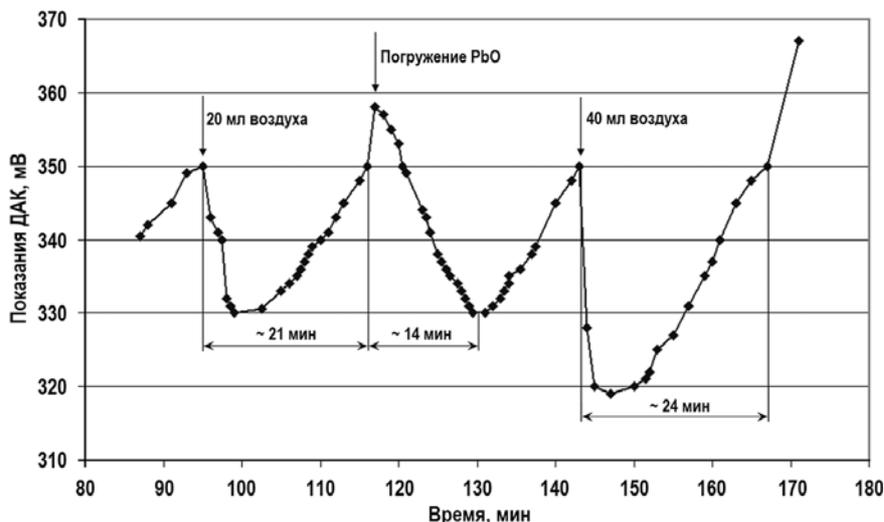


Рис. 3. Показания ДАК при дозированном вводе кислорода газофазным и твердофазным способами (температура свинца 615°C)

На рисунке 3 представлена динамика показаний ДАК при периодическом вводе кислорода газофазным и твердофазным способами. Несмотря на некоторые различия скоростей окисления теплоносителя, характеризующих интенсивности поступления кислорода в его объем при подаче воздуха и при погружении твердого гранулированного оксида свинца, оказалось, что кинетика раскисления теплоносителя, характеризующая потребление кислорода сталью, остается одной и той же (что означает равенство воздействия потоков кислорода на окисление стали). Это позволяет связать время нахождения твердофазного оксида в теплоносителе с количеством поданного в теплоноситель кислорода и использовать данное обстоятельство для определения расчетного значения количества кислорода, поданного при погружении оксидов в теплоноситель.

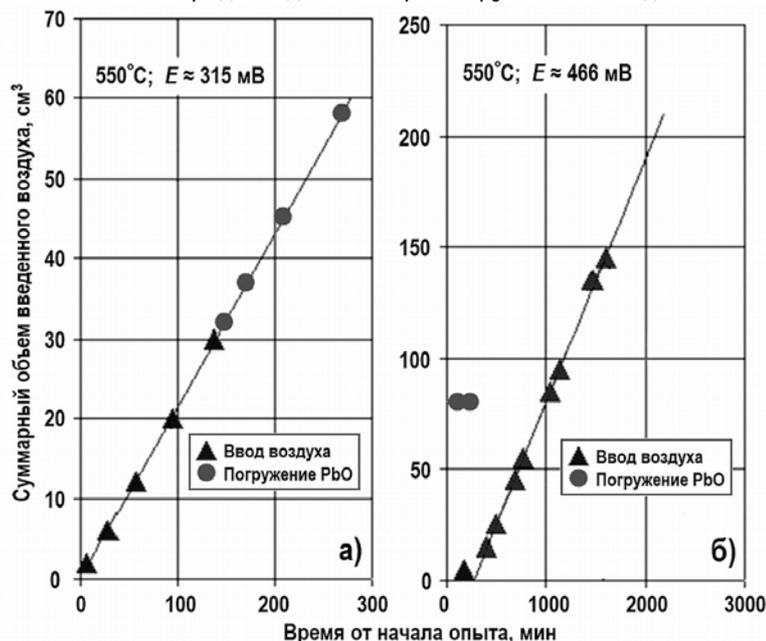


Рис. 4. Сравнение результатов использования твердофазного способа ввода кислорода при $T = 550^{\circ}\text{C}$ и различных окислительных потенциалах свинцового теплоносителя: а) – $E \approx 315$ мВ; б) – $E \approx 466$ мВ

На рисунке 4 в качестве примера представлены результаты определения потребляемого сталью потока кислорода в виде суммарного объема воздуха, израсходованного на поддержание фиксированного окислительного потенциала теплоносителя, как функции продолжительности эксперимента. В начальный период использовался газофазный метод поддержания окислительного потенциала, а во второй части – твердофазный, где варьировалось время погружения оксида, а эквивалентное количество воздуха рассчитывалось по результатам предварительной тарировки. Отметим, что равнозначность способов введения кислорода в теплоноситель была доказана при относительно высоких значениях окислительного потенциала теплоносителя (в данном примере при показаниях $E \approx 315$ мВ).

Использование тарировки твердофазного способа введения кислорода в теплоноситель в области достаточно низких значений окислительного потенциала приводит к неверному результату. На рисунке 4б показаны зависимости интегрального количества введенного в теплоноситель кислорода при поддержании заданного уровня термодинамической активности кислорода ($E \approx 466$ мВ, треугольные маркеры означают ввод кислорода газофазным методом, а круглые маркеры – с использованием твердофазных оксидов). Из графика видно, что расчетные значения кислорода, полученные исходя из времени погружения оксидов в теплоноситель, совершенно не соответствуют данным по количеству кислорода, вводимому с использованием газофазного метода. Реальное количество введенного с использованием твердофазного метода кислорода оказалось существенно меньше расчетного.

Анализ причин наблюдавшихся отклонений показал, что снижение интенсивности поступления кислорода из оксидов в теплоноситель при низкой термодинамической активности кислорода в нем связано с наличием в теплоносителе примеси железа. Ее высокая термодинамическая активность в этих условиях провоцирует формирование на поверхности оксида свинца слоя смешанных оксидов железа, которые препятствуют выходу кислорода в теплоноситель.

Наличие данного эффекта «отравления» оксидов свинца было подтверждено после окончания экспериментальной кампании, проведенной с участием сфероидов оксида свинца. Выполненные химические и рентгенофазовые анализы сфероидов показали наличие в их поверхностных слоях значительного количества железа в оксидной форме.

Таким образом, учитывая результаты проведенных экспериментов, в качестве основного способа дозированного ввода кислорода в теплоноситель при реализации предлагаемой методики исследований кинетики окисления сталей можно рекомендовать газофазный метод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследований процессов окислительного взаимодействия тяжелых жидкометаллических теплоносителей на основе свинца с конструкционными сталями предложена экспериментальная методика определения интенсивности потребления сталями растворенного в теплоносителе кислорода.

Методика заключается в фиксации времени возврата окислительного потенциала теплоносителя (показаний датчика ТДА кислорода в жидкометаллическом расплаве) к исходному уровню после введения в него известной порции кислорода. Соотнесение этого количества кислорода к общей поверхности контакта теплоносителя с исследуемой сталью и временем его усвоения позволяет вычислить среднюю скорость окисления стали за данный отрезок времени.

Оценка чувствительности данной методики показывает, что она, как минимум, на два порядка превосходит методики, основанные на измерениях толщины оксидной пленки.

Создана лабораторная установка для реализации предложенной методики измере-

ния скоростей окисления сталей в тяжелых теплоносителях и экспериментально отработано два способа дозированного введения кислорода в теплоноситель с использованием газовых смесей и твердофазных оксидов.

Показано, что более предпочтительным является газофазный метод, который и рекомендован в качестве основного для дальнейшего использования.

Исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57916X0136).

Литература

1. *Баландин Ю. Ф., Марков В. Г.* Конструкционные материалы для установок с жидкометаллическими теплоносителями. – Л.: Судпромгиз, 1961. – 207 с.
2. *Громов Б. Ф., Шматко Б. А.* Окислительный потенциал расплавов свинца и висмута // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1997. – № 6. – С. 14-18.
3. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, ISBN 978-92-64-99002-9, OECD 2007.
4. *Алексеев В. В., Орлова Е. А.* Оценки переноса и распределения взвесей продуктов коррозии в первом контуре ядерного реактора. / Сб. тез. докл. НТК «Теплофизика-2011». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2011. – С. 194.
5. *Линецкий Б. Л., Крупин А. В., Опара Б. К., Ракоц А. Г.* Безокислительный нагрев редких металлов и сплавов в вакууме. – М.: Металлургия, 1985. – 182 с.
6. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 473 с.
7. *Кофстадт П.* Высокотемпературное окисление металлов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
8. *Эванс Ю. Р.* Коррозия и окисление металлов. / Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1962. – 885 с.
9. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. / Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1955. – 311 с.
10. *Martinelli L.* // Materials and Corrosion. – 2011. – Vol. 62. – P. 531.
11. *Русанов А. Е., Троянов В. М., Скворцов Н. С., Левин О. Э., Литвинов В. В.* Комплекс коррозионных материаловедческих стендов и установок ИРМиТ ГНЦ РФ-ФЭИ: состояние работ, перспективы развития. / Сб. тез. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2003)». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2003. – С. 71.
12. *Mulier G.* Status on Liquid Metal Corrosion, Mechanical Properties and Corrosion Protection Research at FZK and in Collaboration with Partners. / Сб. тез. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2008)». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2008. – С. 20.
13. *Молоканов О. А., Лаврова О. В., Гаев Д. С., Сергеев И. Н.* Исследование состава и микроструктуры пассивационных пленок на основе Fe_3O_4 . / Сб. тез. докл. конф. «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов-2002». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2002. – Т. 1. – С. 173.
14. *Чернов М. Е., Мартынов П. Н., Гулевский В. А.* Разработка электрохимического датчика кислорода капсульного типа для контроля и управления состоянием тяжелого теплоносителя. / Сб. тез. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2003)». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2003. – С. 85.
15. *Куликов И. С.* Термодинамика оксидов / Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – С. 342.
16. *Асхадуллин Р. Ш., Мартынов П. Н., Сысоев Ю. М.* Регулирование термодинамической активности кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях методом растворения оксидов. / Сб. тез. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2003)». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2003. – С. 82.
17. *Иванов К. Д., Лаврова О. В., Салаев С. В.* Использование разработанной методики оценки диффузионного выхода металлических компонентов из сталей для изучения коррозионной стойкости этих сталей в тяжелых теплоносителях. / Сб. тез. докл. конф. «Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2005. – С. 117.

Поступила в редакцию 17.05.2017 г.

Авторы

Иванов Константин Дмитриевич, ведущий научный сотрудник, д-р. техн. наук
E-mail: sniyazov@ippe.ru.

Ниязов Саид-Али Сабирович, научный сотрудник
E-mail: sniyazov@ippe.ru.

Лаврова Ольга Владимировна, старший научный сотрудник
E-mail: sniyazov@ippe.ru.

Салаев Сергей Валентинович, главный специалист БУИ госкорпорации «Росатом»
E-mail: info@proryv2020.ru

Асхадуллин Радомир Шамильевич, заместитель директора ОФХТ, канд. техн. наук
E-mail: raskhadullin@ippe.ru.

UDC 621.039.534

**DEVELOPMENT OF THE TECHNIQUE FOR DETERMINATION
THE RATE OF OXIDATION OF STRUCTURAL STEELS
IN HEAVY LIQUID METAL COOLANTS**

Ivanov K.D., Niyazov S.-A.S., Lavrova O.V., Salaev S.V., Askhadullin R.Sh.

JSC «SSC RF-IPPE n.a. A.I. Leypunsky»

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

ABSTRACT

Consideration is given to the main procedures required to study oxidation processes and to assess corrosion resistance of structural steel in heavy liquid metal coolants under static and dynamic conditions. It has been shown that the main drawback of these techniques consists in unassessability of the process results in the real-time mode. A new procedure was proposed to experimentally determine the steel oxidation rate in the heavy liquid metal coolant (HLMC) melt; it allows the reaction rate to be measured without the facility depressurization, by means of intermittent injections of a certain known amount of air and its reaction time control. As additional data, the research technique envisaged the use of the results of chemical-spectral analysis of the coolant and slag upon the completion of the experimental fuel cycle, and the results of metallographic analysis of steel samples to determine the thickness of oxide coating and to compare it with the calculated value in terms of the integral oxygen uptake by the system. A design of the test facility was proposed to implement this technique. The facility is equipped with an oxygen thermo-dynamic activity (OTDA) sensor designed by the researches of SSC RF-IPPE. The developed sensors were certified by the State Committee for the Russian Federation for Standardization and Metrology (Certificate RU. C.31.002 A No.15464); they are registered in the State Register of Measuring Instruments (No.25282 - 03) certified to be used in the Russian Federation. For oxygen saturation of the HLMC are used gas-phase method and solid-phase oxides. It is shown that it is preferred that the gas-phase method, which is recommended as the primary for later use.

Key words: mass transfer, coolant, lead, lead-bismuth, structural steel, coolant technology, steel oxidation, oxide film, oxygen, oxygen activity sensor, oxidation kinetics.

REFERENCES

1. Balandin Yu.F., Markov V.G. *Structural Materials for the Facilities with Liquid Metal Coolants*. Leningrad: Sudpromgiz Publ., 1961, 207 p. (in Russian).
2. Gromov B.F., Shmatko B.A. Oxidation Potential of Lead and Bismuth Melts. *Izvesiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 1997, no. 6, pp. 14-18 (in Russian).

3. Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics and Technologies, ISBN 978-92-64-99002-9, OECD 2007.
4. Alekseyev V.V., Orlova E.A. Estimation of Suspended Corrosion Products Transfer and Distribution in the Nuclear Reactor Primary Circuit. Proc. of the Conference «Thermophysics-2011». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2011, p. 194 (in Russian).
5. Lipetsky B.L., Krupin A.V., Opara B.K., Rakoch A.G. *Nonoxidation Heating of Rare Metals and Alloys in Vacuum*. Moscow. Metallurgiya Publ., 1985, 182 p. (in Russian).
6. Zhuk N.P. *The Course in the Theory of Corrosion and Protection of Metals*. Moscow. Metallurgiya Publ., 1976, 473 p. (in Russian).
7. Kofstadt P. *High-Temperature Oxidation of Metals*. Transl. from Engl. Moscow. Mir Publ., 1969 (in Russian).
8. Evans U.R. *Corrosion and Oxidation of Metals*. Transl. from Engl. Moscow. Mashgiz Publ., 1962. 885 p. (in Russian).
9. Kubashevsky O., Hopkins B. *Oxidation of Metals and Alloys*. Transl. from Engl. Moscow. Mashgiz Publ., 1955, 311 p. (in Russian).
10. Martinelli L. *Materials and Corrosion*, 2011, v. 62, p. 531.
11. Rusanov A.E., Troyanov V.M., Skvortsov N.S., Levin O.E., Litvinov V.V. Complex of Corrosion Material Science Test Facilities and IRMIT Installations of the SSC RF – IPPE: Status, Prospects for Development. Proc. of the Conference «HLMC-2003». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2003, p. 71 (in Russian).
12. Mulier G. Status on Liquid Metal Corrosion, Mechanical Properties and Corrosion Protection Research at FZK and in Collaboration with Partners. Proc. of the Conference «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technologies (HLMC-2008)». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2008, p. 20.
13. Molokanov O.A., Lavrova O.V., Gaev D.S., Sergeev I.N. Study of the Composition and Microstructure of Passivation Films Based on Fe₃O₄. Proc. of the Conference «Heat Mass Transfer and Properties of Liquid Metals – 2002». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2002, v. 1, p. 173 (in Russian).
14. Chernov M.E., Martynov P.N., Gulevsky V.A. Development of Electrochemical Oxygen Sensor of the Capsular Type for Monitoring and Control of the Heavy Coolant State. Proc. of the Conference «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technologies (HLMC-2003)». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2003, p. 85 (in Russian).
15. Kulikov I.S. *Thermodynamics of Oxides*. Handbook. Moscow. Metallurgiya Publ., 1986, 342 p. (in Russian).
16. Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Sysoev Yu.M. Oxygen Thermodynamic Activity Control in Lead and Lead-Bismuth Coolants by the Oxides Dissolution Method. Proc. of the Conference «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technologies (HLMC-2003)». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2003, p. 82 (in Russian).
17. Ivanov K.D., Lavrova O.V., Salayev S.V. The Use of the Developed Technique for Estimation of Metal Components Diffusion Yield from Steels to Study Corrosion Resistance of These Steels in Heavy Coolants. Book of Abstracts of the Conference «Thermo-Hydraulic Safety Aspects of NPP's with Fast Reactors». Obninsk. SSCRF-IPPE Publ., 2005, p. 117 (in Russian).

Authors

Ivanov Konstantin Dmitrievich, Leading Researcher, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: sniyazov@ippe.ru.

Niyazov Said-Ali Sabirovich, Researcher

E-mail: sniyazov@ippe.ru.

Lavrova Ol'ga Vladimirovna, Senior Researcher

E-mail: sniyazov@ippe.ru.

Salaev Sergey Valentinovich, General Specialist

E-mail: info@proryv2020.ru

Askhadullin Radomir Shamil'evich, Deputy Director, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: raskhadullin@ippe.ru.