

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСЕЙ КИСЛОРОДА И НИКЕЛЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Б.А. Шматко, А.Е. Русанов

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им.А.И.Лейпунского, г.Обнинск



Методом эдс с использованием твердого электролита $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ изучена термодинамика взаимодействия примесей кислорода и никеля в эвтектическом сплаве свинец-висмут при температуре 500°C в статических условиях. Никель является интенсивным раскислителем теплоносителя до уровня энергии Гиббса оксида NiO. В циркуляционном контуре с температурами теплоносителя 260-520°C обнаружено явление накопления никеля в потоке теплоносителя со скоростью $4 \cdot 10^{-2}$ г/ч в условиях, когда активность кислорода в сплаве при 520°C ниже уровня, равновесного с оксидными покрытиями на сталях, и достигает значений $10^{-8} \div 6 \cdot 10^{-10}$ ($a \ll a_{\min}$).

Оценки и ограничения уровня коррозионной стойкости аустенитных хромоникелевых сталей в расплавах свинца и свинца-висмута, как правило, связывают с высокой растворимостью чистого никеля в тяжелых теплоносителях [1, 2]. Действительно, предельная растворимость технического никеля в эвтектическом сплаве свинец-висмут достигает 3,43 вес.% при 600°C и определяется уравнением [7]

$$\lg C_s = 1.88 - \frac{1400}{T}, \quad (1)$$

где T - температура, К; s - индекс состояния насыщения расплава.

Однако в действительности поведение никеля в свинцово-висмутовых циркуляционных контурах необоснованно мало изучено. Многочисленные попытки использовать контроль никеля в пробах сплава свинец-висмут из циркуляционных контуров в качестве индикатора начала развития коррозионных процессов не принесли успеха. Концентрация никеля в отобранных из потока теплоносителя пробах металла находится на уровне $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ вес.%, что является пороговой чувствительностью спектрального метода анализа сплавов свинца и висмута на примесь никеля.

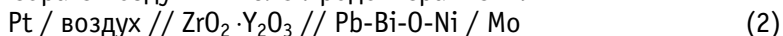
Надежно установлено, что в циркуляционных контурах из аустенитной хромоникелевой стали ЭП-732 (X20 H14C2) при температурах до 650°C в горячей зоне никель в потоке теплоносителя не накапливается. Не происходит кристаллизации никеля из потока теплоносителя и его накопления и в холодных частях контуров при температурах поверхностей, контактирующих с теплоносителем, вплоть до

180°C. Таким образом, массопереноса никеля из хромоникелевых сталей в теплоноситель не происходит. Это твердо установленный факт. Более того, в этих установках массоперенос железа и хрома на два-три порядка превышает накопление примеси никеля в шлаках, хотя процессы массопереноса железа и хрома в контуре также протекают при концентрациях примесей в потоке теплоносителя на уровне $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ вес.%.

Важно подчеркнуть, что все рассмотренные процессы характерны для запасированных циркуляционных контуров, оптимальный потенциал теплоносителя (энергия Гиббса - ΔG) находится в интервале между ΔG_{PbO} и ΔG_{FeO} или соответственно в поле активностей кислорода между $a_{O_2} = 1$ и $a_{Fe} = 1$ [3, 4].

Выявление механизмов нестандартного поведения хромоникелевых сталей в контакте со сплавом свинец-висмут требует изучения термодинамики и кинетики взаимодействия примесей кислорода и никеля в расплаве.

Экспериментальное изучение влияния никеля на окислительный потенциал сплава свинец-висмут эвтектического состава проводили при температуре 500°C на установке и по методике, представленных ранее в [3]. Термодинамическая активность кислорода в теплоносителе и его окислительный потенциал связаны с измеряемой эдс сенсора с воздушным электродом сравнения



уравнениями
$$\lg a = -\frac{10094}{T} (1,1448 - E) - 6,177, \quad (3)$$

$$\Delta G = -92240E - 3,096T, \quad (4)$$

где E - эдс, В; ΔG - окислительный потенциал расплава в Дж/г-ат. O_2 ; a - активность кислорода в расплаве. Изменение активности кислорода при добавлении никеля в теплоноситель определяли по формуле

$$\ln a = -\frac{2\Delta E \cdot F}{RT}, \quad (5)$$

где ΔE - приращение эдс, F - число Фарадея, R - газовая постоянная.

В реакционный объем из керамики загружали 15.208 г реакторного сплава свинец - висмут. Содержание кислорода доводили до уровня $4 \cdot 10^{-2}$ вес.% путем добавления оксида PbO , что гарантировало насыщение теплоносителя кислородом при температурах до 1000°C. Примесь никеля подавали в расплав периодически в виде навесок мелкого (5-10 мкм) порошка до общего содержания 0.641 вес.%. Для восстановления всего оксида PbO по реакции



необходимо 0.16 вес.% Ni. Таким образом, примеси никеля в реакционном объеме было достаточно не только для восстановления твердой фазы PbO по реакции (6), но и для дальнейшего глубокого раскисления теплоносителя.

Экспериментальные данные по зависимости ΔG расплава от концентрации в нем примеси никеля представлены на рис.1. Видны две характерные области поведения окислительного потенциала (ОП) в зависимости от концентрации никеля в расплаве. В первой области ОП не зависит от содержания никеля. Это происходит до тех пор, пока вся фаза PbO не будет восстановлена до NiO , что соответствует концентрации никеля в данном эксперименте 0.16 вес.%. Во второй области наблюдается интенсивное раскисление теплоносителя по мере увеличения концентрации никеля в расплаве в соответствии с общими термодинамическими представлениями [5,6]. Окислительный потенциал теплоносителя на участке раскисления определяется избыточной фазой NiO и активностью растворенного никеля в расплаве. Аналитическое выражение этой зависимости имеет вид

$$\Delta G = \Delta G_{\text{NiO}}^{\circ} - RT \ln a_{\text{Ni}} \quad (7)$$

Учитывая, что

$$a_{\text{Ni}} = C/C_s \quad (8)$$

и используя (1), получаем для температуры 500°C

$$\Delta G = -167300 - 14690 \lg C. \quad (9)$$

На рис.1 видно хорошее согласие экспериментальных и расчетных по уравнению (9) данных. Это является комплексным подтверждением экспериментальных данных (1), (8) и расчетной модели.

Таким образом, установлено, что примесь никеля не влияет на окислительный потенциал теплоносителя, содержащего избыточную твердую фазу PbO и находящегося в состоянии насыщения по кислороду. Взаимодействие твердых фаз NiO и PbO методом эдс при 500°C не обнаружено. При отсутствии насыщения теплоносителя кислородом (т.е. в области $a < 1$) примесь никеля раскисляет сплав до своего равновесного уровня $\Delta G_{\text{NiO}}^{\circ}$.

Зависимость окислительного потенциала оксида никеля от температуры определяли в твердофазной смеси Ni-NiO в области температур 350-1000°C в ячейке

$$\text{Pt} / \text{воздух} // \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 // \text{Ni-NiO} / \text{Pt}. \quad (10)$$

Зависимость эдс от температуры описывается уравнением

$$E = 1,185 - 4,47 \cdot 10^{-4} T. \quad (11)$$

Среднеквадратичное отклонение этой прямой от экспериментальных точек составляет $\pm 2,8 \cdot 10^{-3}$ В. Окислительный потенциал смеси Ni - NiO находился из соотношения

$$\Delta G_{\text{NiO}}^{\circ} = -2 EF - 6,5 T \quad (12)$$

в виде

$$\Delta G_{\text{NiO}}^{\circ} = 22911 + 79,86 T. \quad (13)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от (13) составляет 550 Дж/г-ат.О₂. Уравнение (13) на рис.1 отмечено пунктиром. Сравнение данных для этой стандартной смеси со справочными данными [5] демонстрирует отличное согласие, что подтверждает надежность методики исследований. По существу, на твердофазной смеси Ni - NiO произведена комплексная верификация методики исследований. Ранее в [3] аналогичная метрологическая аттестация этой методики была произведена на стандартных жидкометаллических электродах Bi-Bi₂O₃ и Pb-PbO.

Полученные данные показывают, что примесь никеля является раскислителем сплава свинец-висмут

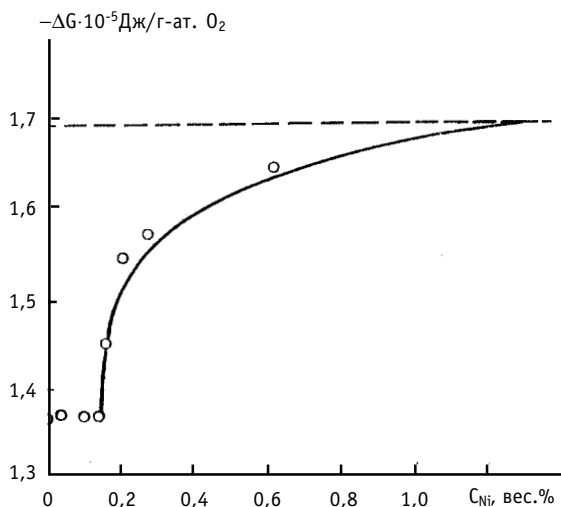


Рис.1. Зависимость окислительного потенциала теплоносителя свинец-висмут от содержания примеси никеля: ○ - состояние насыщения по кислороду, — — — уравнение (9), - - - уравнение (13) для температуры 500°C

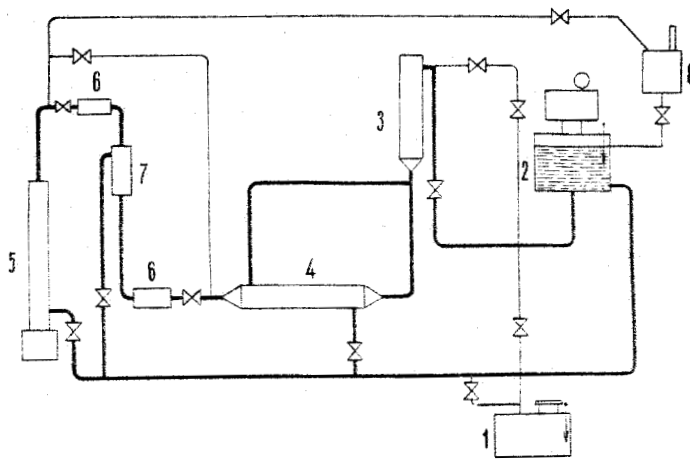


Рис.2. Принципиальная схема стэнда: 1 - сливной бак, 2 - центробежный насос, 3 - холодильный контур, 4 - рекуператор, 5 - имитатор твэла с внутренним тепловыделением, 6 - контейнеры с образцами, 7 - смеситель, 8 - твердоэлектродный активометр 1-го поколения

до активности кислорода на уровне 10^{-2} и должна находиться в виде оксида NiO в шлаках и отложениях на поверхности конструкционных материалов.

Поскольку оксиды никеля в циркуляционных контурах не обнаруживаются, то, следовательно, никель не поступает в расплав. В сталях, например, с повышенным содержанием кремния никель связан в силициды никеля Ni_2Si [8] и оксиды типа

$NiFe_2O_4$, а также обладает низкой проницаемостью через поверхностные оксидные пленки на основе $FeCr_2O_4$ и Fe_3O_4 . Последнее обстоятельство предполагает, что в случае снижения окислительного потенциала в теплоносителе до равновесного уровня, меньшего, чем $\Delta G_{Fe_3O_4}^0$, начнется процесс растворения никеля из сталей. Коррозия всех сталей в теплоносителе свинец-висмут в условиях $a < a_{min}$ приобретает классический, как в натрии, характер для жидких металлов.

Уровень a_{min} при $t < 550^\circ C$ определяется уравнением

$$lga_{min} = -\frac{2470}{T} - 2,2, \quad (14)$$

что соответствует $\Delta G_{Fe_3O_4}^0$ в теплоносителе.

При температурах выше $550^\circ C$ (точка Шадрона) уровень a_{min} в сплаве свинец - висмут определяется, вероятнее всего, вуститом (FeO) и описывается уравнением

$$lga_{min} = -\frac{2900}{T} - 1,65. \quad (15)$$

Значения активностей a_{min} в зависимости от температуры представлены в табл.1.

В этих специальных условиях начнется накопление никеля в теплоносителе и его можно зафиксировать в отбираемых пробах сплава. Проведенные эксперименты на свинцово-висмутовом стэнде-имитаторе (рис.2) полностью подтвердили рассматриваемую модель. Изотермический стэнд при температуре $330 \pm 10^\circ C$ был предварительно обработан водородом с целью вывода активности кислорода в теплоносителе на уровень a_{min} . После удаления водорода стэнд переводился в неизотермический режим $260-520^\circ C$. При этом температура на трех оболочках

Таблица 1

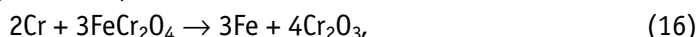
Минимально допустимая активность кислорода в свинцово-висмутовых контурах в зависимости от температуры материалов

t, °C	300	350	400	450	500	550	600	650
a_{min}	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$

имитаторов твэлов достигала 630°C . Глубокое самораскисление теплоносителя с уровня a_{\min} до $6 \cdot 10^{-10}$ при температуре измерений активности 520°C произошло за время примерно 100 ч. В это время в пробах сплава было установлено увеличение содержания примесей Fe, Cr и Ni. Концентрация железа увеличилась с $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ вес.%, а хрома - с $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ вес.%. Одновременно содержание никеля увеличилось в теплоносителе с $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ до $6,3 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Затем наблюдалось самопроизвольное снижение концентрации железа и хрома до первоначального уровня $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Содержание никеля в теплоносителе возрастало до конца эксперимента со средней скоростью $4 \cdot 10^{-2}$ г/ч. После испытаний, в частности, на стали ЭП-302 в зоне температур $500 \pm 20^{\circ}\text{C}$ были обнаружены очаги коррозии глубиной до 60 мкм.

Диаграмма температур и активности кислорода в течение 1000 ч эксплуатации стенда показана на рис.3. Область окислительных потенциалов в сплаве ниже a_{\min} выделена штриховкой. Концентрация никеля в пробах теплоносителя в процессе эксплуатации стенда нарастала во времени, как представлено в табл.2.

Существенно отметить, что в условиях $a < a_{\min}$ одновременно с накоплением растворенного никеля в теплоносителе происходит кристаллизация α - Fe в виде пленок в холодной части контура, т.к. в условиях $a < a_{\min}$ термодинамически невозможно окисление железа. Одновременно на поверхностях имитаторов твэлов при температурах $600 \pm 30^{\circ}\text{C}$ протекала реакция



приводящая к перерождению шпинельных оксидных покрытий в оксид хрома.

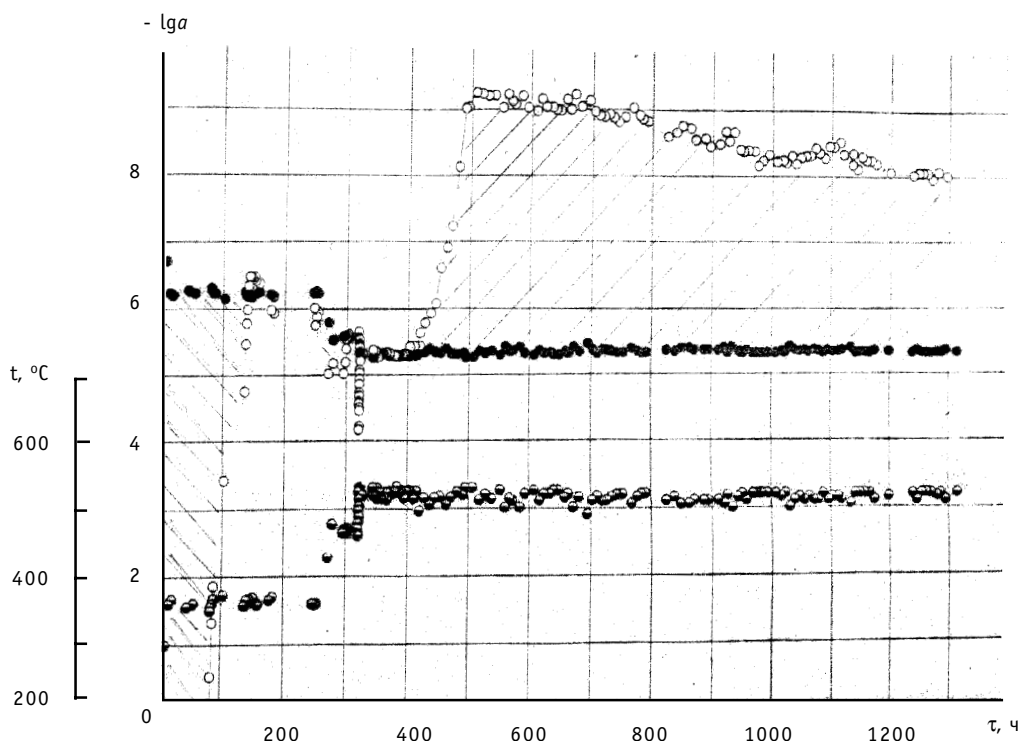


Рис.3. Диаграмма активности кислорода и температуры при эксплуатации стенда: ○ - активность кислорода в теплоносителе, ● - температура теплоносителя на выходе из имитатора твэла, ■ - минимально допустимая активность кислорода по уравнению (14), ▨ - область депассивации сталей, ▨ - область кислородной пассивации материалов контура

Таблица 2

Динамика изменений концентрации никеля в контуре при $a < a_{\min}$

Время, ч	0	80	248	416	488	584	656	752
Конц. Ni, вес. %	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Время, ч	824	920	992	1088	1160	1256	1304	
Конц. Ni, вес. %	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	

Подобным образом было установлено новое явление в технологии ЯЭУ с теплоносителем свинец-висмут, заключающееся в том, что массоперенос никеля из хромоникелевых сталей и накопление никеля в теплоносителе начинается лишь в условиях $a \leq a_{\min}$. Хромоникелевые аустенитные стали типа ЭИ-732 (0Х20Н14С2), ЭП-302 (2Х15Н9С3Б), ЭИ-888 (0Х12Н14С4Б) и др. в условиях активности по кислороду $a > a_{\min}$ можно использовать в теплоносителе свинец-висмут по условиям коррозии вплоть до температур 600-650°C.

При этом очевидно, что эрозионные повреждения материалов в контурах должны быть исключены конструкторско-технологическими решениями. В условиях $a \ll a_{\min}$ существенно обостряется проблема эрозии материалов в местах возмущения потока тяжелого теплоносителя.

Статья подготовлена в связи с 30-летием активометрии кислорода в технологии свинцово-висмутового теплоносителя.

Литература

1. Громов Б.Ф., Ячменев Г.С., Русанов А.Е. Кислородное ингибирование конструкционных материалов в расплавах эвтектики свинец-висмут и свинца // Изв. вузов. Ядерная энергетика. - 1999. - №3. - С.87.
2. Беломытцев Ю.С., Громов Б.Ф., Рыжков А.Н., Русанов А.Е. Опыт создания и выбора конструкционных материалов и защитных покрытий для ЯЭУ с теплоносителем свинец-висмут // ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского - 50 лет. - Обнинск: ФЭИ, 1996. - 334 с.
3. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. Окислительный потенциал расплавов свинец-висмут // Ядерная энергетика. - 1997. - №6. - С.14.
4. Шматко Б.А., Блохин В.А., Шимкевич А.Л. Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец-висмут. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях: Тез. докл. - Обнинск: ФЭИ, октябрь, 1998.
5. Куликов И.С. Раскисление металлов. - М.: Металлургия, 1975. - 504 с.
6. Жуховицкий А.А., Белащенко Д.К. и др. Физико-химические основы металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1973. - 392 с.
7. Самонов В.И. Кандидатская диссертация. - М., МИФИ, 1966.
8. Смелов В.Е. Канд. диссертация. - ФЭИ, 1973.

Поступила в редакцию 14.04.2000.

to $(\tau)^{0.5}$ and depends on the rate introducing of reactivity and is inversely proportional to the feedback reactivity.

УДК 519.688:539.172.12

Calculation of Energy Release in Lead Target Irradiated with High Energy Protons with the Help of "CASCADE/INPE" Code System \A. Yu. Konobeyev, M. Vecchi; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 5 pages, 5 illustrations, 1 table. – References, 13 titles.

The calculation of energy release has been performed with the help of CASCADE/INPE code system for lead target irradiated with high energy protons. The comparison with available experimental data has been made. The results show that the main contribution to the energy release for the lead target is due to ionization losses of primary protons, ionization losses of secondary charged particles produced in nuclear reactions, photon interactions and light fragment emission from excited nuclei.

УДК 621.039.526

On Physical Characteristics of the Fast Reactors with the Na-Pb Coolant \A.M. Kuzmin, V.S. Okunev, A.N. Shmelev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 10 pages, 3 illustrations, 2 tables. – References, 9 titles.

The possibility of implementation of the Na-Pb alloy as a coolant of fast reactors is analysed. Some physical characteristics and minimal void reactivity coefficient received for the BN-800 reactor are given.

УДК 621.039.526

Research on the Characteristics of Inherent Self-Protection of the Fast Reactor with the Sodium-Lead Coolant \A.M. Kuzmin, V.S. Okunev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 7 pages, 3 illustrations, 3 tables. – References, 3 titles.

Some optimal inherent safety characteristics of LMFRs cores cooled with an alloy of sodium and lead, and ATWS analysis are presented in this paper. The core concept is based on the BN-800 design concept fuelled with UN-PuN. These results can be useful for the design of new generation of nuclear reactors.

УДК 621.039.526

Selection of Basic Parameters and Characteristics of a Perspective Fast Power Reactor with Sodium Coolant \V.I. Matveev, V.A. Eliseev, I.V. Malysheva; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 10 pages, 1 illustration, 4 tables. – References, 6 titles.

On the base of big experience of Russia in design and operation of fast power reactors the concept of new generation fast reactors is developed which meets all requirements on the inherent safety, high ecological compatibility of fuel cycle and the ability to natural uranium economy even at low breeding parameters.

УДК 621.039.526

The Possible Conceptual Framework and Optimization of Safety Characteristics of the LMFRs with Different Types of Fuels and Cooled with the Na-K-Cs-alloy \V.S. Okunev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 10 pages, 3 tables. – References, 5 titles.

The layout of the LMFR with different types of fuels and cooling with the Na-K-Cs-alloy are discussed. The results are present of the solution of optimization problems with limitations for safety functionals characterizing an accident situations of ATWS types.

УДК 621.039.52.034.6

Thermodynamics and Kinetics of Interaction of Oxygen and Nickel Impurities in Lead-Bismuth Eutectic Alloy \B.A. Shmatko, A.E. Rusanov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 6 pages, 3 illustrations, 2 tables. – References, 8 titles.

Thermodynamics of interaction of oxygen and nickel impurities in eutectic lead-bismuth alloy at temperature 500°C in static conditions is investigated by the electromotive force method with usage of solid electrolyte $ZrO_2 \cdot 4Y_2O_3$. The nickel is strong deoxidizer of the coolant up to the NiO Gibbs energy level. In a circulation loop with temperatures of the coolant 260-520°C the phenomenon of accumulation of nickel in the coolant stream with the rate of $4 \cdot 10^{-2}$ g/hour was discovered when the activity of oxygen in the alloy at 520°C is lower than the equilibrium level for oxide coatings on steels and reaches values of 10^{-8} to $6 \cdot 10^{-10}$ ($a \ll a_{min}$)

УДК 539.04.047

Application of ^{131}I for Treatment of Toxic Goiter \A.S. Apyan, R.A. Roziev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 7 pages, 2 tables. – References, 20 titles.

The analysis of published reports on the treatment of toxic goitrous patients with ^{131}I is presented in this paper. There are many methods of ^{131}I dosage and nevertheless various authors have different opinions on the optimum amount of this radiopharmaceutical, which in majority cases may result in hypothyroidism. The authors recommend individual calculate amount of ^{131}I for each patient using absorbed radiation dose in the thyroid.