

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА, ОЛОВА И СУРЬМЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ СВИНЕЦ-ВИСМУТ

**Б.А. Шматко, А.Е. Русанов**

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



Экспериментально изучена термодинамика взаимодействия металлических примесей Ag, Sn и Sb с кислородом в эвтектическом сплаве свинец-висмут при температуре 500 °С. Методом эдс определена зависимость энергии Гиббса расплава от концентрации каждой из примесей. Установлено, что примеси Sn и Sb уменьшают окислительный потенциал теплоносителя как за счет твердофазного взаимодействия и образования сложных оксидов  $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ , так и путем поверхностного легирования твердой фазы PbO сурьмой из расплава с образованием оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Центральным вопросом термохимии свинцово-висмутового теплоносителя ядерной энергетической установки (ЯЭУ) является вскрытие закономерностей влияния металлических примесей на окислительный потенциал эвтектического сплава [1].

Большинство металлических примесей в сплаве Pb-Bi следует рассматривать прежде всего в качестве раскислителей, существенно уменьшающих окислительный потенциал теплоносителя с образованием оксидных шлаков.

Реакторный сплав свинец-висмут эвтектического состава в исходном состоянии содержит целый спектр технологических примесей, содержание каждой из которых находится на уровне  $1 \cdot 10^{-4}$  вес.% (1 ppm).

Термодинамический анализ взаимодействия металлических примесей с кислородом в теплоносителе показывает, что подавляющая часть примесных элементов, исключая благородные металлы, является геттерами кислорода в расплавах свинца и висмута.

Для экспериментального подтверждения термодинамических оценок были выбраны хорошо растворимые примеси с возрастающим сродством к кислороду в ряду Ag-Sn-Sb-Ni.

Основная цель работы заключалась в выявлении механизмов шлакообразования и раскисления теплоносителя свинец-висмут. Данные по примеси никеля были опубликованы ранее [2].

В экспериментах использовался реакторный сплав свинец-висмут по МРТУ-10-УСУ-1069-64. Типичное содержание примесей в этом материале представлено в табл.1 [3].

Экспериментальная установка и методика проведения подобных исследований были представлены ранее в [4].

© **Б.А. Шматко, А.Е. Русанов, 2000**

Таблица 1

**Содержание основных примесей в сплаве свинец-висмут**

Элемент	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Al
Содержание, вес. %	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$
Элемент	Co	Mn	Cu	Ba	Ca	Mg	Cd
Содержание, вес. %	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$
Элемент	In	Sn	Sb	Ag	Zn		
Содержание, вес. %	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 2 \cdot 10^{-5}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$		

Реакционный объем с жидким металлом находился непосредственно в твердо-электролитном сенсоре

$$\text{Pt} / \text{воздух} // \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 // \text{Pb-Bi-O-Me} / \text{Mo}, \quad (1)$$

где  $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Sn}, \text{Sb}$ .

Окислительный потенциал расплава определяли по значениям эдс сенсора (1) из уравнения

$$\Delta G = - 92240 E - 3,096 T, \quad (2)$$

где  $E$  - эдс сенсора, В;  $T$  - температура, К.

Стандартная поправка на термоэдс потенциальных выводов сенсора Pt-Mo вводилась по уравнению

$$E_1 = - 0,014 - 0,00316 \cdot 10^{-3} \cdot t, \quad (3)$$

где  $t$  - температура, °С.

Измерения эдс сенсора (1) проводили высокоомным вольтметром типа Ф-30 с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  В.

Изменение активности кислорода в расплаве при добавлении элементов раскислителей вычисляли по формуле

$$\ln a = - \frac{2\Delta E F}{RT}, \quad (4)$$

где  $\Delta E$  - приращение эдс,  $F = 48323$  Дж/г-ат-В - число Фарадея,  $R$  - газовая постоянная.

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СЕРЕБРА**

Окислительный потенциал теплоносителя свинец-висмут, насыщенного кислородом, при добавлении примеси серебра может, в принципе, изменяться лишь за счет изменения активности компонентов сплава. Однако в области малых содержаний серебра (до 1 вес.%) в теплоносителе свинец-висмут наблюдаются, как известно, несущественные положительные отклонения  $a_{\text{Pb}}$  и  $a_{\text{Bi}}$  от закона Рауля. Таким образом, не следует ожидать влияния примеси серебра на окислительный потенциал тяжелых теплоносителей.

Для подтверждения этих положений были проведены эксперименты при температуре  $500 \pm 5^\circ\text{C}$ . В керамический реакционный объем было загружено 10,84 г сплава и 1,24 вес.% оксида PbO. Содержание кислорода в расплаве составляло  $9 \cdot 10^{-2}$  вес.%, что существенно превышало концентрацию насыщения при температуре опытов [5]. Измерения окислительного потенциала теплоносителя в состоянии насыщения по кислороду в диапазоне температур  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ , представленные на рис.1, подтвердили результаты работы [4]. Эти данные показывают, что

энергия Гиббса для кислорода в расплаве равняется термодинамическому потенциалу твердого оксида, находящегося в равновесии над расплавом и характерного по составу для эвтектического сплава свинец-висмут. При этом использование высокочистой конструкционной керамики на основе оксидов циркония, алюминия или бериллия в подобных физико-химических исследованиях тяжелых теплоносителей исключает взаимодействие с контейнером до температуры 1000°C и обеспечивает граничные условия «инертной стенки».

При температуре 500°C в расплав последовательно добавлялись восемь дозированных навесок серебра в виде порошка. Максимальная концентрация серебра в расплаве была доведена до 0,27 вес.%; при этом окислительный потенциал расплава практически не изменялся (рис.2).

Во втором опыте в реакционный объем было загружено 15 г сплава свинец-висмут, и методом водородной регенерации оксидов активность кислорода в расплаве была снижена с уровня  $a=1$  до  $a=6 \cdot 10^{-7}$  при температуре 500°C. Содержание серебра в таком глубоко раскисленном сплаве свинец-висмут изменяли от  $\leq 2 \cdot 10^{-5}$  до 0,27 вес.%. Полученные результаты также представлены на рис.2.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что примесь серебра при изменениях концентрации в диапазоне от  $2 \cdot 10^{-5}$  до 0,27 вес.% не влияет на окислительный потенциал теплоносителя свинец-висмут в диапазоне активностей кислорода  $1 \div 6 \cdot 10^{-7}$  при температуре расплава 500°C.

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ОЛОВА

Известно, что термодинамически стабильный диоксид олова  $\text{SnO}_2$  реагирует с оксидом свинца  $\text{PbO}$ , образуя устойчивые соединения, например,  $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ , поэтому можно ожидать геттерирования теплоносителя свинец-висмут примесью олова, в том числе и за счет твердофазного взаимодействия в шлаках и образования более сложных оксидов переменного состава.

Эксперименты по выявлению механизмов влияния олова на окислительный

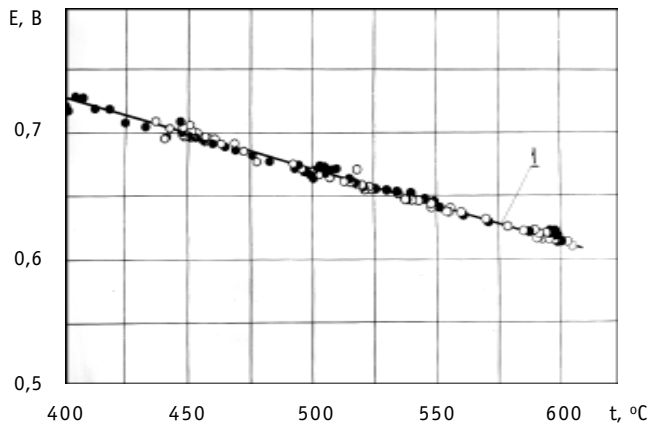


Рис.1. Экспериментальная зависимость эдс сенсора от температуры для эвтектического сплава свинец-висмут, насыщенного кислородом: о - нагрев; • - охлаждение; 1 - уравнение (12) в работе [4]

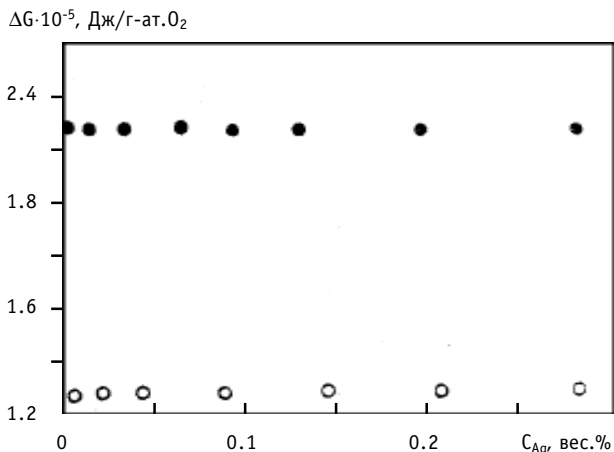


Рис.2. Зависимость окислительного потенциала теплоносителя свинец-висмут от содержания примеси серебра: о - состояние насыщения по кислороду; • - раскисленный теплоноситель

потенциал расплава также проводили при температуре 500°C. В первом опыте в реакционный объем загрузили 15,22 г сплава Pb-Bi и 0,67 вес.% PbO, что соответствовало содержанию кислорода  $4,8 \cdot 10^{-2}$  вес.%. В такой расплав последовательно добавлялись восемь дозированных навесок олова до общей концентрации 0,34 вес.%. Этого количества олова было достаточно для полного восстановления оксида свинца по реакции



Экспериментальная зависимость окислительного потенциала расплава  $\Delta G$  от концентрации примеси олова представлена на рис.3. Видно, что энергия Гиббса расплава определяется исходной фазой PbO до достижения концентрации примеси олова 0,082 вес.%. При последующей добавке 0,03 вес.% олова наблюдается резкое уменьшение окислительного потенциала до уровня, соответствующего соединению  $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$  [6-8].

При дальнейшем увеличении содержания олова в расплаве окислительный потенциал не изменялся. Содержание примеси олова 0,12 вес.% в данном опыте соответствует полному преобразованию PbO в новое соединение  $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ .

Равновесие в опытах с оловом устанавливалось в течение не более 3 ч.

Подобным образом впервые в технологии теплоносителя свинец-висмут было экспериментально установлено, что раскисление сплава Pb-Bi (при избытке кислорода в системе) происходит за счет образования новых оксидных соединений в твердой фазе (в шлаках).

Во второй серии опытов дозированная подача олова в расплав производилась на начальном уровне активности кислорода  $a=2 \cdot 10^{-4}$ . Изменений окислительного потенциала теплоносителя, как видно из рис.3, не наблюдалось с точностью  $\pm 1200$  Дж/г-ат.  $\text{O}_2$ .

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СУРЬМЫ

Сурьма, как серебро и олово, хорошо растворяется в сплавах Pb-Bi. С кислородом сурьма образует ряд оксидов, например,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , которые также могут взаимодействовать с оксидом эвтектического сплава на основе PbO с образованием сложных твердых растворов и соединений, например,  $3\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  и др. [8].

В процессе опытов были проведены также две серии экспериментов с насы-

$\Delta G \cdot 10^{-5}$ , Дж/г-ат. $\text{O}_2$

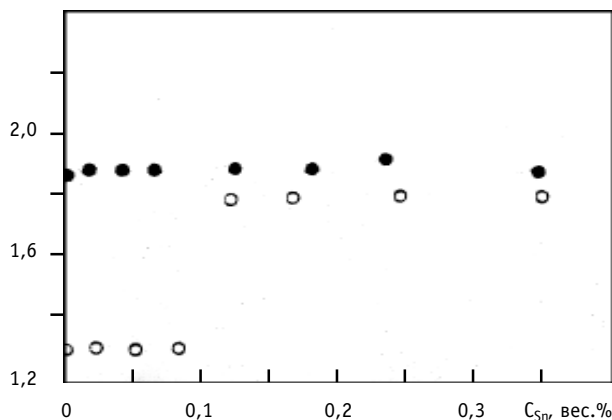


Рис.3. Зависимость окислительного потенциала теплоносителя свинец-висмут от содержания примеси олова: о - состояние насыщения по кислороду; • - раскисленный теплоноситель

щенным кислородом и раскисленным теплоносителем при температуре 500°C. Раскисление расплава производилось водородом до уровня  $a=4 \cdot 10^{-5}$ .

В первом опыте в реакционном объеме находилось 15,78 г эвтектического сплава свинец-висмут и 0,6 вес.% PbO, что соответствовало концентрации кислорода  $4,3 \cdot 10^{-2}$  вес.%. Сурьма дозированно подавалась в расплав до содержания 0,32 вес.%. Результаты экспериментов в виде зависимости окислительного потен-

циала от содержания сурьмы представлены на рис.4. Видно, что уже первая добавка сурьмы в количестве  $1,5 \cdot 10^{-2}$  вес.% привела к существенному изменению окислительного потенциала расплава. Активность кислорода в теплоносителе понизилась с 1 до 0,25.

Последующие две добавки сурьмы привели к раскислению расплава до стабильного уровня, соответствующего оксиду  $Sb_2O_4$  [6, 7]. Остальные добавки практически не изменяли окислительный потенциал теплоносителя.

Оценки показывают, что для полного восстановления исходного  $PbO$  по реакции



требуется 0,165 вес.% сурьмы. В эксперименте уже при 0,04 вес.% сурьмы был достигнут уровень  $\Delta G_{Sb_2O_4}^0$ , следовательно процесс раскисления теплоносителя сурьмой протекает путем образования пленок оксида сурьмы на поверхности оксидной фазы  $PbO$ . Подобный процесс «отравления» твердой фазы  $PbO$  с помощью растворенной сурьмы является типичным примером подавления твердофазного источника кислорода в теплоносителе с помощью металлических примесей [5].

Во втором опыте в реакционный объем из твердоэлектролитной пробирки было загружено 15,76 г теплоносителя, который был раскислен водородом до активности  $4 \cdot 10^{-5}$  при температуре  $500^\circ C$ . Исследование показало, что в раскисленном сплаве свинец-висмут примесь сурьмы не оказывает влияния на окислительный потенциал теплоносителя (рис.4).

Итак, технологические примеси  $Sn$  и  $Sb$  не являются балластом в сплаве свинец-висмут. Они являются раскислителями теплоносителя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Раскисление теплоносителя свинец-висмут примесью олова при  $500^\circ C$  обусловлено механизмом твердофазного взаимодействия оксидов в шлаке с образованием соединения  $2PbO \cdot SnO_2$ , которое не оказывает существенного влияния на окислительный потенциал расплава, пока имеется в избытке оксид  $PbO$ .

Раскисление теплоносителя примесью сурьмы сопровождается поверхностным легированием избыточной твердой фазы  $PbO$  в расплаве. Образование оксида  $Sb_2O_4$  на поверхности  $PbO$  приводит к изоляции последнего от расплава уже после первой подачи сурьмы в теплоноситель.

Глубоко раскисленный сплав свинец-висмут до уровня  $a=10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-7}$  нечувствителен к попаданию и накоплению в расплаве примесей  $Ag$ ,  $Sn$ , и  $Sb$  при температуре  $500^\circ C$ .

Таким образом, технологические примеси  $Sn$ ,  $Sb$  и  $Ni$  в эвтектическом сплаве свинец-висмут, взаимодействуя с при-

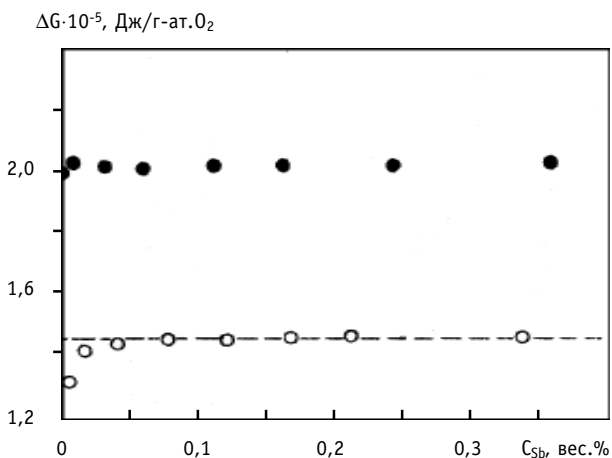


Рис.4. Зависимость окислительного потенциала теплоносителя свинец-висмут от содержания примеси сурьмы: о - состояние насыщения по кислороду; • - раскисленный теплоноситель; --- - термодинамический потенциал  $Sb_2O_4$  по [6]

месью кислорода, не только дополнительно зашлаковывают теплоноситель, но и раскисляют расплав, что в рамках кислородной технологии способствует повышению его коррозионной агрессивности по отношению к сталям. Поэтому привнесение шлаков в реакторную установку за счет металлических примесей необходимо исключать в процессе совершенствования технологии заводского производства сплава свинец-висмут.

Представленные результаты по раскислению сплава свинец-висмут примесями олова, сурьмы и никеля [2] показывают, что жидкий металл находится в равновесии с твердой оксидной фазой - шлаком, а фазово-структурные взаимодействия и равновесия в шлаках управляют динамикой окислительного потенциала в теплоносителе [9]. При постоянной концентрации кислорода в расплаве его активность может изменяться в широких пределах, достигающих более десяти порядков [2], за счет взаимодействия кислорода с металлами-раскислителями.

Анализируя полученные результаты по отношению к коррозионным процессам в сплаве свинец-висмут, отметим следующее.

Высокий окислительный потенциал расплава позволяет формировать непосредственно в теплоносителе на всех сталях оксидную пленку на основе  $Me_3O_4$  ( $Me \equiv Fe, Cr$ ). В этих условиях свинец-висмут в циркуляционных контурах отделен от стали пленкой оксидной керамики на основе  $Fe_3O_4$ . Поэтому классического коррозионного взаимодействия, определяемого растворимостью конструкционных материалов в жидком металле, в расплавах свинец-висмут не наблюдается. Поступление железа из сталей в расплав происходит по механизмам диффузионной проницаемости через поверхностную оксидную пленку на сталях. Качество пленки зависит от уровня окислительного потенциала в расплаве. Важно управлять окислительным потенциалом теплоносителя и таким образом регулировать темп окисления сталей и структуру образующейся защитной окалины на конструкционных материалах.

Проведенные эксперименты демонстрируют, что кардинальный путь изменения исходных окислительных свойств тяжелых теплоносителей - использование добавок металлов-раскислителей, способных существенно снизить уровень окислительного потенциала расплава. Так, например, технологическая добавка калия в расплавленный свинец (~ 1,8 вес.%) позволяет сформировать эвтектический сплав с активностью кислорода, которая на пять порядков ниже, чем у расплава чистого исходного свинца при температурах 500 - 550°C [9].

Важно, что технология такого теплоносителя в ЯЭУ возможна на основе непрерывной очистки контура от оксидов калия и примесей конструкционных материалов с помощью традиционных холодных фильтров-ловушек в условиях непрерывного контроля окислительного потенциала.

Статья посвящается 75-летию профессора М.Н. Ивановского - основоположника физико-химических исследований щелочно-металлических теплоносителей для космических ЯЭУ.

### **Литература**

1. Шматко Б.А. Актуальные задачи физико-химии и технологии тяжелых теплоносителей для перспективных АЭС: Отчет ФЭИ, №10081. - Обнинск: ФЭИ, 1999. - С.39.
2. Шматко Б.А., Русанов А.Е. Термодинамика и кинетика взаимодействия примесей кислорода и никеля в эвтектическом сплаве свинец-висмут // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 2000. - №2. - С.121-126.
3. Карабаш А.Г. Химическая технология и анализ жидкометаллического теплоносителя сплава свинец-висмут/ГНЦРФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского -50 лет. - Обнинск: ФЭИ, 1996. - С.341.

4. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. Окислительный потенциал расплавов свинец-висмут// Известия вузов. Ядерная энергетика. - 1997. - №6. - С.14.
5. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. Физико-химические свойства расплавов свинца и висмута// Известия вузов. Ядерная энергетика. - 1996. - №4. - С.35.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. - М.: Металлургия, 1975. - С.504.
7. Туровцева З.М., Кунин Л.Л. Анализ газов в металлах. - М.-Л.: АН СССР. -1959 -С.390.
8. Торпов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. - Л.: Наука, 1969.
9. Блохин В.А. и др. Структура, атомная динамика, термодинамика и примесное состояние расплавов свинца и висмута (современное состояние проблемы): Аналитический обзор, ФЭИ-0290. - М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. - С.77.

Поступила в редакцию 14.04.2000

A.V. Danilytshev, D.G. Elistratov, I.A. Kuznetsov, V.Yu. Stogov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 8 pages, 5 illustrations, 3 tables. – References, 10 titles.

The role of reactivity coefficients determining the feedback on the channel «temperature-reactivity» in the unprotected accidents of fast reactors is discussed. For the reactor cores with different capacity, configuration and structure the potential opportunities of BN-type reactors in UTOP and ULOF accidents are demonstrated. It is shown that traditional oxide fuel has exhausted its opportunities for creation of perspective cores with the maximal self-protection.

#### **УДК 621.039.526**

*Influence of Calculation Accuracy of TCR Doppler Components on Substantiation of Fast Reactor Safety* \ A.V. Danilytshev, V.Yu. Stogov, A.V. Tichomirov, V.A. Cherny; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 7 pages, 5 illustrations, 4 tables. – References, 6 titles.

The influence of discrepancy of Doppler constant on a substantiation of safety of fast reactors is submitted in the paper. The error observed in calculations with various Russian versions of ABBN data set and diffusion codes ( $\pm 3\%$ ), as well as the maximum probable errors are discussed. Reliability of the domestic calculation instrument for obtained values is proved by comparison with the experiment on the SEFOR reactor.

#### **УДК 621.039.526**

*Calculation-Optimization Investigations of Safety Characteristics of High Power Fast Reactors Cooled by Heavy Metals and their Alloys* \ V.S. Okunev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 8 pages, 2 illustrations. – References, 3 titles.

The possibilities of achievement of inherent self-protection of high power LMFRs cooled by lead, bismuth and their alloys are examined. The different variants of layout of the core self-protection are presented. Behavior of the LMFR in the most dangerous ATWS is analyzed.

#### **УДК 621.039.536**

*Influence of Impurities of Silver, Tin and Antimony on Oxidation Potential of the Lead-Bismuth Coolant* \ 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. – 7 pages, 4 illustrations. – References, 9 titles.

Thermodynamics of interaction of metal impurities Ag, Sn and Sb with oxygen in an eutectic alloy lead-bismuth at temperature 500°C is investigated experimentally. Dependence of the melt Gibbs energy of concentration of each of impurities is defined by the electromotive force method.

#### **УДК 621.039.6:539.17**

*Transmutation of Fission-Fragment Palladium in Blanket of Fusion Facility with Resonance Neutron Spectrum* \ A.E. Sintsov, V.A. Apse, A.N. Shmelev, M. Saito, V.A. Artisiyk; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 11 pages, 5 illustrations, 8 tables. – References, 9 titles.

Transmutation of a radioactive fission product - palladium without preliminary radioactivity partitioning is considered. The fission-fragment palladium transmutation is assumed to be performed in a blanket of specialized fusion facility by irradiation of palladium isotopes in resonance neutron spectrum with transformation into stable silver and cadmium isotopes. Transmutation is considered in three variants of the fusion facility: with equal-components dt-plasma, with plasma containing a diminished amount of hyzone (with ddt-plasma) and with dd-plasma, i.e. the transmutation efficiency at transition from dt-plasma to dd-plasma.

#### **УДК 621.039.526:621.039.59**

*Incineration of Transuranics in Hard Neutron Spectrum* \ G.L. Khorasanov, A.I. Blokhin, and V.V. Sinitsa; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2000. – 6 pages, 1 illustration, 2 tables. – References, 6 titles.