

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СТЕНДА ЛАБОРАТОРИИ KALLA

Сергеенко К.М., Свирид К.О., Николаев В.С., Афремов Д.А., Тутукин А.В.,
Сапожников И.С. (АО «НИКИЭТ», Москва, Российская Федерация)

Введение

Методы вычислительной гидродинамики (CFD) в настоящее время получили распространение в атомной промышленности. В большинстве случаев использование CFD ограничивается исследованием теплогидравлических характеристик течения теплоносителя, тогда как в потоке могут происходить многие другие физические процессы. Например, тяжелый жидкометаллический теплоноситель (ТЖМТ) переносит кислород от его источника – массообменника к потребителю – стальным поверхностям. Этот процесс важен, поскольку ТЖМТ оказывает сильное эрозионное воздействие на конструкционные материалы, а оксидная пленка может обеспечить защиту от коррозии и эрозии. Следует отметить, что оксидная пленка менее теплопроводна по сравнению с теплоносителем. Это создает дополнительное термическое сопротивление, что приводит к повышению температуры стали из-за снижения теплоотдачи. По этой причине, даже если объектами исследования являются теплогидравлические характеристики контура с ТЖМТ, необходимо учитывать физико-химические процессы.

Существует две основные причины, по которым сопряженные физико-химические и теплогидравлические расчеты не получили широкого распространения: отсутствие достаточной информации о физико-химических процессах и сложность их реализации в CFD-кодах. Физико-химические процессы малоизучены, поскольку объект исследования характеризуется множеством явлений, а измерить можно лишь ограниченное число параметров: толщину оксидной пленки, термодинамическую активность кислорода и т.д. Кроме того, экспериментальные исследования требуют значительных финансовых затрат. Причина сложности реализации физико-химических процессов в CFD-кодах заключается в том, что типичное время образования оксидной пленки лежит в диапазоне от 1000 до 15000 часов. [1], [2]. Это требует использования шага по времени, превышающего конвективное число Куранта, что часто сопряжено с численными ошибками.

В результате обычно делается ряд допущений. Например, в [3] время расчета ограничено 50 сек, тогда как в [4] постулируется однородная по пространству толщина оксидной пленки, что, в свою очередь, позволяет проводить расчеты в стационарных условиях. Существуют комбинированные расчеты, в которых данные, полученные с помощью CFD-кодов, используются кодами, рассчитывающими физико-химические процессы [5].

В АО «НИКИЭТ» ведутся работы по проектированию реакторов с ТЖМТ. Для принятия проектных решений было разработано несколько физико-химических моделей, которые впоследствии интегрированы в CFD-код StarCCM+ [6].

В настоящей работе представлена физико-химическая модель, в которой рассчитываются процессы: подачи кислорода массообменником, образования двухслойной оксидной пленки, осаждения и растворения оксидов в теплоносителе, а также осаждения взвешенных частиц на фильтре и на стальных поверхностях.

Для иллюстрации возможностей разработанной физико-химической модели был рассчитан экспериментальный стенд THEADES [7], который был введен в эксплуатацию

в лаборатории KALLA. В данном стенде исследуются теплогидравлические характеристики течения эвтектического сплава свинец-висмут. Продолжительность моделирования составляет 1000 часов.

1. Постановка задачи

Объектом исследования является экспериментальный стенд THEADES лаборатории KALLA (рис. 1, слева), представляющий собой петлю, в которой в качестве теплоносителя используется свинец-висмут. В стенде также присутствуют устройства для поддержания технологии теплоносителя, испытательный участок и соответствующие измерительные средства. В расчетной модели гидравлический тракт циркуляции теплоносителя вне рабочей секции упрощен с сохранением его конструктивных особенностей (рис. 1, справа).

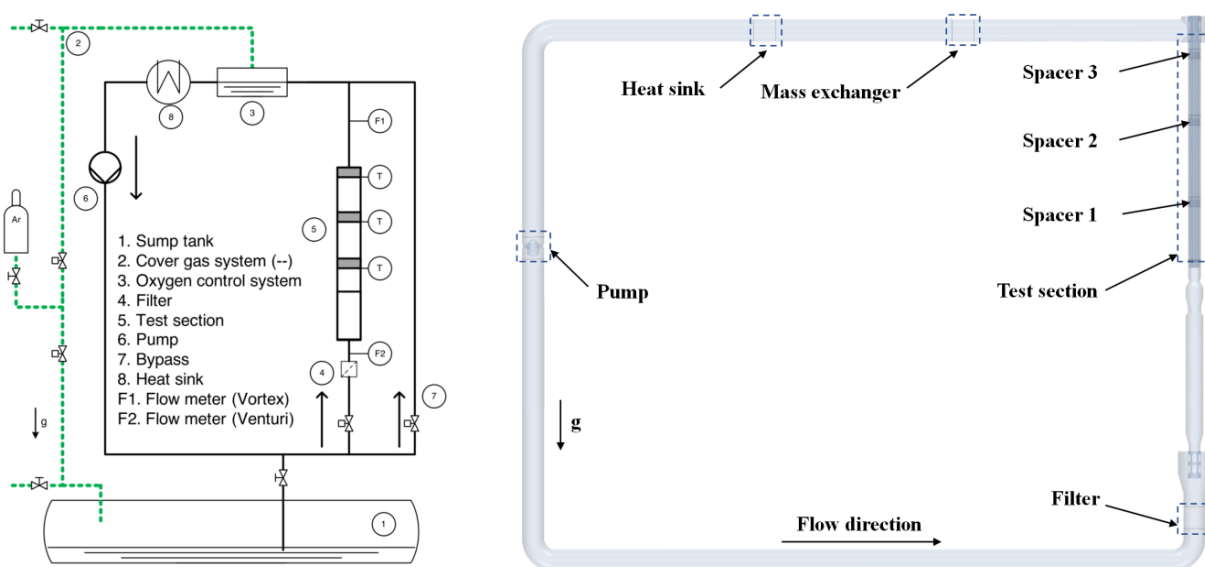


Рис. 1. Схематическое изображение стенда THEADES (слева), упрощенная геометрия гидравлического тракта (справа)

Испытательный участок (на рисунке 1: test section) представляет собою пучок стержней треугольной упаковки с относительным шагом 1,4. Дистанционирующие решетки установлены на разном расстоянии друг от друга [7].

Мы предполагаем, что оборудование работает непрерывно. Поскольку в качестве перспективного конструкционного материала для реактора MYRRHA [8] рассматривается ферритно-мартенситная сталь марки T91, мы предполагаем, что эта сталь используется для всех конструктивных элементов стенда. В таблице 1 представлены ключевые параметры вычислительного исследования.

Таблица 1

Параметры расчета

T_{in}	Q	Q_v	Re_{in}	Time	Co_{me}	Steel
300	102	10	95E3	1000	2E-6	T91

В таблице 1 используются следующие обозначения: T_{in} – температура теплоносителя на входе в рабочий участок, °C; Q – подводимая мощность, кВт; Q_v –

расход, м³/час; $Re_{in} = \rho u_b d_{h,bdl} / \mu$ – число Рейнольдса; Time – продолжительность испытаний, час; Co_{me} – концентрация кислорода, вес.%; Steel – марка стали; u_b – средняя скорость, м/с; μ – вязкость, Па·с; $d_{h,bdl} = 7.7$ – гидравлический диаметр пучка стержней, мм; ρ – плотность теплоносителя, кг/м³.

Мы провели исследование в два этапа. На первом этапе моделируются теплогидравлические характеристики, которые далее сравниваются с экспериментальными. На втором этапе полученные значения скорости, температуры, а также турбулентной вязкости используются для расчета физико-химических процессов.

Расчетная модель включает в себя измерительные устройства, расположенные точно в тех же местах, что и на испытательном стенде. Также в модели учтена технология изготовления дистанционных решеток («селективное лазерное плавление»), которая формирует шероховатость от 35 до 40 мкм [9], что влияет на гидравлические характеристики, как показано в [10].

2. Теплогидравлический расчет

Теплогидравлический расчет составляет основу последующего моделирования физико-химических процессов. По этой причине точность указанного расчета оказывает непосредственное влияние на корректность последующего физико-химического расчета.

2.1. Описание теплогидравлической модели

Расчетная модель включает в себя область течения, а также дистанционирующие решетки и пучок стержней.

Теплогидравлический расчет проводился в стационарном режиме. Теплоноситель приводится в движение вращением лопаток насоса и объемной силой, обеспечивающей целевой массовый расход. Тепло подводится к внутренней поверхности пучков стержней (имитаторов ТВЭЛ), а отводится объемным стоком в месте расположения теплообменника (см. рис. 1). Теплофизические свойства свинцово-висмутового теплоносителя (Pb-Bi) и стали T91 взяты из работы [11] и представлены в таблице 2.

Таблица 2

Теплофизические свойства Pb-Bi и стали T91

Свойство	Выражение
PbBi	
Плотность, кг/м ³	11096-1.3236T
Теплоемкость, Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	159-2.72 10 ⁻² T+7.12 10 ⁻⁶ T ²
Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	3.61+1.517 10 ⁻² T-1.741 10 ⁻⁶ T ²
Вязкость, кг м ⁻¹ с ⁻¹	4.94 10 ⁻⁴ exp(754.1/T)
Сталь T91	
Плотность, кг/м ³	7860
Теплоемкость, Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	500
Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	26.1

Мы выполнили моделирование в приближении RANS. Используется двухслойная модель турбулентности k-ε realizable [6]. Для расчета турбулентного теплового потока используется предположение изотропной градиентной диффузии. Формула для турбулентного числа Прандтля взята из работы [12]:

$$\text{Pr}_t = 3.95 \text{Pr}^{-0.33} \text{Re}^{-1.975} \left[3 \cdot 10^{-3} y^{+2} \exp\left(-\left(\frac{y^+}{30}\right)^2\right) + \tanh\left(\frac{y^+}{30}\right) \right] \quad (1)$$

В формуле (1): Pr – число Прандтля; $y^+ = y u_\tau / \nu$ – вязкий масштаб;
 $u_\tau = (\tau_w / \rho)^{0.5}$ – скорость трения, м/с; τ_w – касательные напряжения на стенке, Па.

2.2. Результаты теплогидравлического расчета

На рисунке 2 представлены поля скорости и температуры в плоскости, проходящей через оси коллекторов. Из рисунка 2 видно, что максимальное значение температуры соответствует 340 °С, в то время, как теплообменник обеспечивает полный отвод тепла до значения 300 °С. Следует отметить, что значение 300 °С соответствует целевому значению температуры на входе (см. таблицу 1).

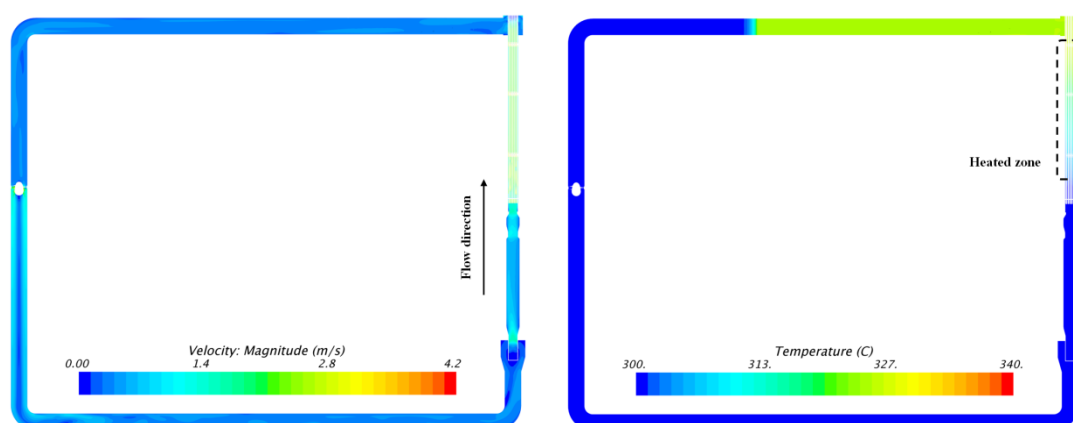


Рис. 2. Поле скорости (слева) и температуры (справа)

На рисунках 3 и 4 представлены поля скорости и температуры в центрах дистанционирующих решеток.

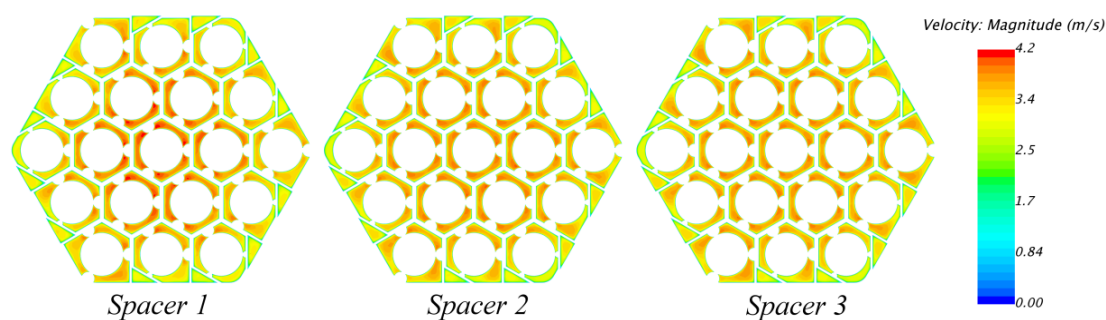


Рис. 3. Поле скорости в центре дистанционирующих решеток

Из рисунка 3 видно, что на первой дистанционирующей решетке профиль скорости имеет ярко выраженный максимум в центральной части. Это связано с неравномерностью потока на входе.

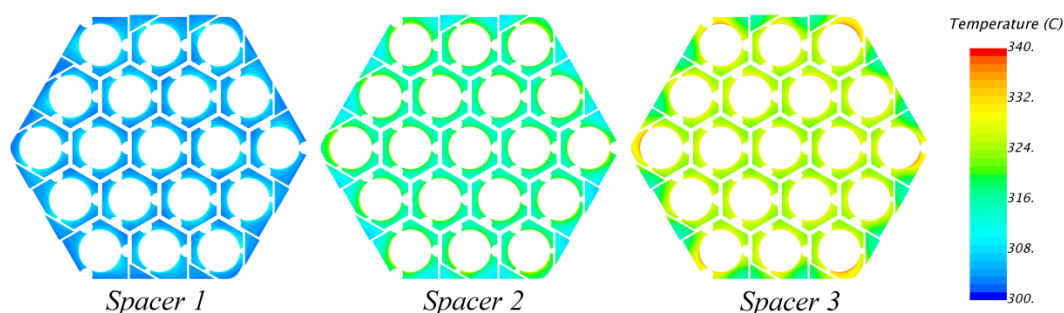


Рис. 4. Поле температуры в центре дистанционирующих решеток

Из рисунка 4 видно, что пучок стержней в районе пересечения хорд канала имеет максимальные значения температуры. Это связано с уменьшением скорости теплоносителя в этих местах (см. рис. 3).

Расчетные данные были обработаны и получены зависимости для числа Нуссельта, коэффициента трения и коэффициента сопротивления. В таблице 3 представлены результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных. Значение в скобках соответствует координате рассматриваемого сечения. Начало системы координат соответствует началу зоны нагрева [7].

Таблица 3

Сопоставление интегральных характеристик течения

Данные	f	K_{sp} (21.0)	K_{sp} (69.1)	K_{sp} (111.0)	Nu (17.0)	Nu (55.9)	Nu (89.8)
Эксперимент [7]	0.0175	1.13	1.18	1.20	34	27	26
Расчет [9]	0.0170	1.03	—	—	47	43	41
Настоящая работа	0.0180	1.14	1.13	1.12	36	27	26

В таблице 3 используются следующие сокращения: $f = [\Delta P_f / (0.5 \rho u_b^2)] (d_{h,bdl} / L)$ – коэффициент трения пучка стержней; $K_{SP} = \Delta P_{SP} / (0.5 \rho u_b^2)$ – коэффициент гидравлического сопротивления дистанционирующей решетки;

$Nu = [q_w / (T_w - T_b)] (d_{h,sch} / \lambda)$ – число Нуссельта; T_w – температура теплообменной поверхности, °C; ΔP_{SP} – перепад давления на дистанционирующих решетках, Па; $L = 870$ – длина теплообменной поверхности, мм; ΔP_f – перепад давления пучка стержней за вычетом сопутствующих вкладов [7], Па; $d_{h,sch} = 9.52$ – гидравлический диаметр центральной гидравлической ячейки, мм; λ – теплопроводность, Вт м⁻¹К⁻¹; T_b – среднесмешанная температура, °C.

Из таблицы 3 видно, что данные, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований. При этом погрешность не превышает 10%. Сравнительно большую погрешность в исследовании [9], вероятно, можно объяснить тем, что не были учтены два аспекта: шероховатость дистанционирующих решеток и алгоритм экспериментального определения числа Нуссельта (T_w рассчитывалась как усредненная величина на термopаpах, установленных в вблизи теплообменных поверхностей).

2.3. Физико-химическое моделирование

Целью физико-химического моделирования является определение:

- пространственного распределения кислорода в контуре;
- толщины оксидной пленки на стальных поверхностях и ее влияние на теплообмен;

- уменьшение толщины стали;
- производительности теплообменника, которая необходима для поддержания заданной концентрации кислорода (необходима подача кислорода для компенсации его потерь из-за процессов оксидообразования);
- массы кислорода, которая осядет в фильтре в виде оксидов металлов за заданный период работы контура.

Начальная концентрация кислорода и толщина пленки составляют $C_0=2E-6$ вес.% и 0 мкм соответственно (процедура предварительной пассивации не проводилась).

Для ускорения расчета шаг по времени динамически изменяется с 0,1 сек в начале расчета до 1 часа в его середине.

2.4. Описание физикохимической модели

Используемая физико-химическая модель имеет несколько предположений и допущений:

- i) в теплоносителе могут присутствовать оксиды четырех металлов: железа, хрома, никеля и свинца;
- ii) оксиды металлов представлены химическими формулами: Fe_3O_4 , FeO , $FeCr_2O_4$, PbO и NiO ;
- iii) оксиды могут находиться в виде растворенной и взвешенной фракций;
- iv) пренебрежимо мало влияние оксидов металлов на поток;
- v) пренебрежимо мало влияние массовых сил на поведение оксидов металлов;
- vi) оксиды одной химической формулы различных фракций взаимодействуют друг с другом через процессы растворения и кристаллизации;
- vii) оксиды разных химических формул не взаимодействуют друг с другом.

Также существует несколько предположений о процессе образования оксидной пленки:

- viii) слои оксидной пленки стехиометричны и образуются за счет реакции растворенного оксида свинца со сталью;
- ix) компоненты стали поступают в теплоноситель только в результате химической реакции с кислородом: в контуре металлы присутствуют только в виде оксидных соединений (это предположение обосновано в связи с относительно высокой концентрацией кислорода в контуре);
- x) образование оксидной пленки происходит с частичным выходом продуктов реакции в контур;
- xi) оксидная пленка и сталь имеют локально однородную структуру (отсутствует шероховатость и т.п.);
- xii) начальный период формирования оксидной пленки обусловлен наличием слоев магнетита и шпинели;
- xiii) слой магнетита предотвращает эрозионное разрушение слоя шпинели;
- xiv) эрозионное разрушение оксидной пленки под действием тока теплоносителя при фиксированной температуре и концентрации кислорода зависит только от величины касательных напряжений.

Также физикохимическая модель предполагает несколько допущений о работе систем поддержания технологии теплоносителя:

- xv) массообменник добавляет в контур равные массы фракций растворенного и взвешенного оксида свинца;
- xvi) массообменник поддерживает заданную концентрацию кислорода;

- xvii) фильтр накапливает оксиды только взвешенных фракций;
- xviii) фильтр удаляет 50% взвешенных частиц (фракций), проходящих через него;
- xix) фильтр и массообменник работают непрерывно.

Схематически предположения физико-химической модели представлены на рисунке 5.

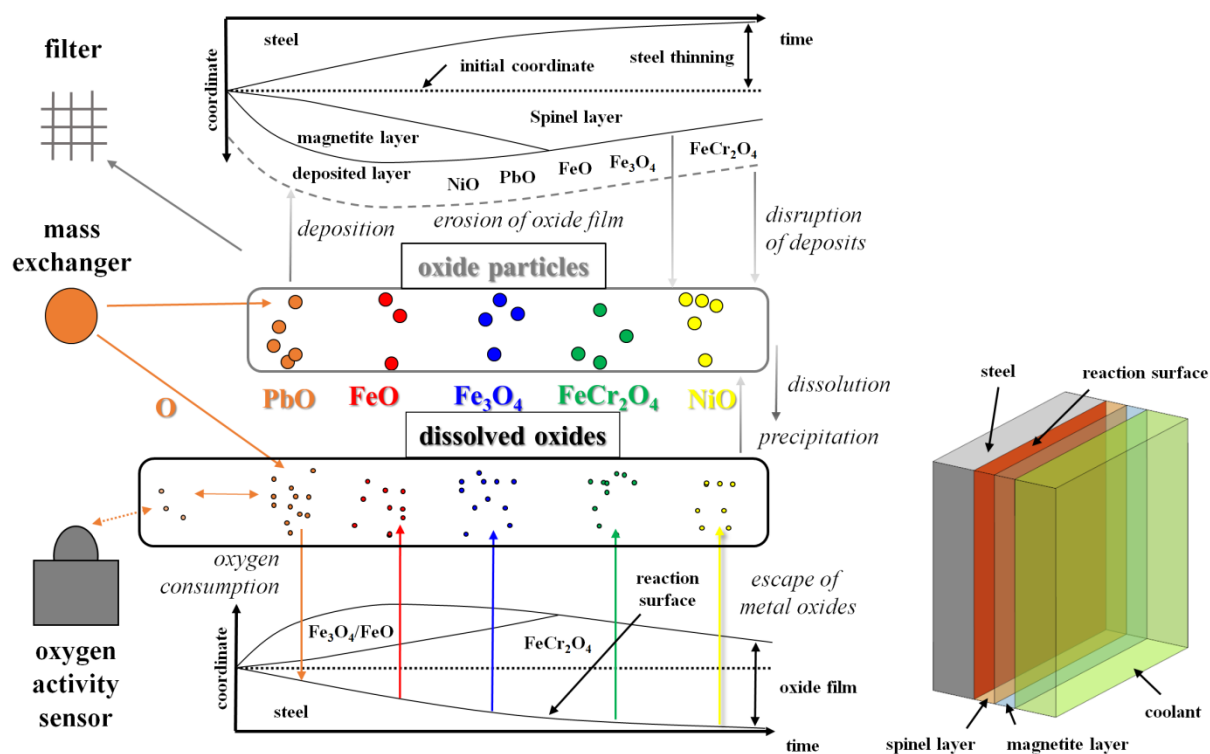


Рис. 5. Схематическое представление физикохимических процессов, имплементированных в представленной модели (слева), схематическое представление процесса формирования оксидной пленки (справа)

Несвязанные частицы Fe и Cr не учитываются в настоящей модели, поскольку расчеты проводятся для относительно высокой концентрации кислорода в теплоносителе и, следовательно, – низкой концентрации Fe и Cr [13]. Оба элемента могут быть добавлены в модель позже при необходимости.

Одно из ключевых предположений заключается в том, что только растворенные примеси оксида свинца (PbO) образуют оксидную пленку в результате реакции кислорода со сталью. Это предположение основано на работах [14] и [15], где показано, что в свинцово-висмутовом теплоносителе преобладающим оксидом является оксид свинца, тогда как в работе [16] показано доминирование PbO по сравнению со свободным кислородом.

Стехиометрические предположения в основном базируются на диаграмме [17] и частично подтверждаются результатами экспериментальных данных (например, формула магнетита Fe_3O_4 при 470°C [16]). Между тем, существуют экспериментальные свидетельства того, что нестехиометрические оксиды также могут образовываться. Примером может являться работа [18], которая показывает, что стехиометрия Fe-Cr шпинели при 500 часах, 630°C в насыщенной кислородом Pb-Bi соответствует $\text{Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$.

На рисунке 5 показано, что модель учитывает 11 примесей, которые рассчитываются как пассивные скаляры. Для удобства анализа все пассивные скаляры определяются таким образом, чтобы их величина соответствовала плотности кислорода (кг/м^3), входящего в состав рассматриваемой примеси.

Система уравнений, описывающая поведение примесей, представляет собою уравнения переноса-диффузии пассивного скаляра:

$$\partial \rho_{\text{name}}^{\text{form}} / \partial t + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho_{\text{name}}^{\text{form}} = \text{div}(\mathbf{D}_{\text{eff}} \nabla \rho_{\text{name}}^{\text{form}}) + S_{\text{name}}^{\text{form}} \quad (2)$$

где: $\mathbf{U}$ – вектор скорости, м/с ; $\rho_{\text{name}}^{\text{form}}$ – плотность кислорода в выбранной примеси, кг/м^3 ; ν_t – турбулентная кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$ (кинематическая вязкость рассчитывается с использованием двухслойной модели турбулентности layer k- ϵ realizable [6]); $S_{\text{name}}^{\text{form}}$ – источниковое слагаемое для выбранной примеси (включающее реакции растворения и кристаллизации), $\text{кг м}^{-3}\text{с}^{-1}$; $\mathbf{D}_{\text{eff}} = 2.4 \cdot 10^{-6} \exp(-43073/RT) + \nu_t / \text{Sc}_t$ – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$ [11]; $\text{Sc}_t = 1$ – турбулентное число Шмидта. В уравнении (2) верхний индекс соответствует выбранной фракции (взвешенная или растворенная), а нижний индекс – химической формуле.

Следует отметить, что система уравнений (2) — не единственный способ, который можно использовать для описания поведения примесей в теплоносителе. Например, можно использовать модель многокомпонентной жидкости [6]. В этом случае можно исключить два предположения: iv) и v). Такой подход позволяет моделировать изменение геометрии контура при условии осаждения частиц на поверхностях. Кроме того, это позволяет точно моделировать поведение оксидов вблизи свободных поверхностей и других горизонтальных поверхностей, расположенных в верхней части контура. Оба процесса доминируют при условии концентрации кислорода, соответствующему насыщению. Однако недостатком этого подхода являются высокие вычисленные затраты, которые не позволяют использовать фиксированное поле скорости и, следовательно, большой шаг по времени. В этом отношении использование модели пассивного скалярного, может быть оправдано как компромисс между точностью и эффективностью.

Модель образования оксидной пленки состоит из дифференциальных уравнений, описывающих рост и утончение двухслойной оксидной пленки, состоящей из слоя магнетита (химическая формула Fe_3O_4 или FeO) и слоя шпинели (химическая формула FeCr_2O_4):

$$dh_m/dt = (1 - C_{\text{diff}_m})J_m/\rho_m - V_{\text{err}_m} \quad (3)$$

$$dh_{\text{sp}}/dt = (1 - C_{\text{diff}_{\text{sp}}})J_{\text{sp}}/\rho_{\text{sp}} - V_{\text{err}_{\text{sp}}} \quad (4)$$

где: h_m и h_{sp} – толщина слоев магнетита и шпинели, м ; C_{diff_m} и $C_{\text{diff}_{\text{sp}}}$ – доли магнетита и шпинели, которые уходят в теплоноситель (не оставаясь в структуре оксидной пленки) в процессе реакции их образования; J_m и J_{sp} – массовые потоки магнетита и шпинели, $\text{кг м}^{-2} \text{с}^{-1}$; $\rho_m = 5000$ и $\rho_{\text{sp}} = 3600$ – плотности магнетита и шпинели, кг/м^3 [19]; V_{err_m} и $V_{\text{err}_{\text{sp}}}$ – скорость эрозии магнетита и шпинели, м/с .

Уравнения (3) и (4) основаны на законе сохранения массы и предположении о частичном выходе продуктов реакции в контур. Вид уравнений аналогичен тем, что используют модели роста оксидной пленки, основанные на приближении Вагнера. Существуют и другие перспективные подходы, например, модель точечных дефектов (PDM) для стали марки T91, контактирующей с Pb-Bi [20]. Преимуществом этой модели является детальное описание электрохимических процессов, происходящих на границах раздела оксидной пленки. Большинство предположений о природе электрического поля в оксидной пленке и граничных условиях на ее границах в PDM можно разрешить

в рамках более сложных моделей, основанных на прямом решении уравнения Пуассона–Нернста–Планка для точечных дефектов [21], [22]. Разработка таких детальных моделей реакторов с Pb–Bi и интеграция таких моделей в CFD-коды является целью наших будущих исследований.

Первые слагаемые уравнений (3) и (4) не имеют отрицательных значений, в то время как их величина сильно зависит от массовых потоков магнетита и шпинели (т.е. от химических процессов). Второе слагаемое учитывает зависимость от условий течения (эрозии). Таким образом, уравнения (3) и (4) могут иметь положительное значение при росте оксидной пленки (когда в результате химических реакций образуется больше оксидов, чем удаляется эрозионно-коррозионными процессами) и отрицательную в противоположном случае. Вообще говоря, механизм разрушения оксидной пленки малоизвестен (например, в работе [23] процесс разрушения пленки магнетита описывается как «удаление жидким металлом»). Таким образом, эрозия — это всего лишь модельное предположение, которое может быть заменено другим в случае проведения дополнительного анализа (желательно – экспериментального).

Механизм разрушения, как и параболическая константа в теории Вагнера, может зависеть от марки стали, состава, структуры и морфологии внешнего оксидного слоя. По этой причине настоящая модель не претендует на общее описание различных конструкционных материалов. Например, в случае чистого железа в проточном ТЖМТ при 450 °C [24] не наблюдалось ни выраженных процессов растворения, ни эрозионных процессов оксидного слоя на поверхности. Мы могли бы расширить нашу модель, приняв во внимание такие явления в будущем посредством точного анализа механизма разрушения.

Использование предположения о двухслойной структуре оксидной пленки, обусловленное различными свойствами каждого слоя, оказывающими влияние на термические и химические процессы. С точки зрения тепловых процессов этот аспект обусловлен различной теплопроводностью разных слоев [25]. В случае химических процессов это связано с разными диффузионными свойствами каждого слоя [26], [27]. Развитие расчетов из первых принципов может дать подробную информацию о различиях между слоем шпинели и слоем магнетита [28], [29], [30], в том числе о свойствах точечных дефектов в них [31].

На основе закона сохранения массы, предположений viii), ix) и предположениях о том, что при температурах выше 570 °C вместо Fe₃O₄ образуется оксид FeO [32] можно получить уравнение, описывающее связь между потоками кислорода и стали:

$$J_{st} = \begin{cases} J_o \left(W_{Fe} \frac{4 M_o}{3 M_{Fe}} + W_{Cr} \frac{4 M_o}{3 M_{Cr}} + W_{Ni} \frac{M_o}{M_{Ni}} \right)^{-1}, & T - 273.15 < 570 \\ J_o \left(W_{Fe} \frac{M_o}{M_{Fe}} + W_{Cr} \frac{3 M_o}{2 M_{Cr}} + W_{Ni} \frac{M_o}{M_{Ni}} \right)^{-1}, & T - 273.15 \geq 570 \end{cases} \quad (5)$$

где: J_{st} , J_o – массовые потоки стали и кислорода соответственно, кг м⁻² с⁻¹; $M_o = 16$, $M_{Fe} = 56$, $M_{Cr} = 52$, $M_{Ni} = 59$ – атомные массы кислорода, железа, хрома и никеля соответственно; $W_{Fe} = 0.88$, $W_{Cr} = 0.09$, $W_{Ni} = 0.004$ – массовые концентрации железа, хрома и никеля в стали Т91 соответственно [33].

Уравнение (5) показывает, что процесс потребления кислорода из теплоносителя может быть выражен через поток стали: $J_{st} = \alpha_{st} J_o$ где α_{st} – стехиометрический параметр, вычисленный по формуле (5). Относительно состава стали важно отметить, что массовые доли железа, хрома и никеля в сумме не равны единице, так как в стали есть и другие компоненты. В случае стали марки Т91 сумма компонент Fe, Cr и Ni соответствует значению 0,974. Имеющийся небаланс в 2,6% приводит к дополнительной ошибке при использовании уравнения (5). Чтобы минимизировать эту ошибку, можно

принять во внимание другие компоненты. Другим важным следствием использования уравнения (5) является то, что оно не учитывает частичный выход компонентов стали без формирования оксидов и полостей под слоем оксидной пленки [16].

Одним из наиболее важных аспектов уравнения (5) является его способность определять значение скорости утонения стали посредством соблюдения закона сохранения массы:

$$dh_{st}/dt = -J_{st}/\rho_{st} \quad (6)$$

На основе того же перечня допущений, использованных при формулировке уравнения (5), можно получить корреляции между потоками стали и потоками магнетита и шпинели:

$$J_m = \begin{cases} J_{st} \left(W_{Fe} - W_{Cr} \frac{M_{Fe}}{2 M_{Cr}} \right) \left(1 + \frac{4M_o}{3M_{Fe}} \right), & T - 273.15 < 570 \\ J_{st} \left(W_{Fe} - W_{Cr} \frac{2M_{Fe}}{M_{Cr}} \right) \left(1 + \frac{M_o}{M_{Fe}} \right), & T - 273.15 \geq 570 \end{cases} \quad (7)$$

$$J_{sp} = \begin{cases} J_{st} W_{Cr} \left(1 + \frac{M_{Fe} + 4M_o}{2 M_{Cr}} \right), & T - 273.15 < 570 \\ J_{st} W_{Cr} \left(1 + 2 \frac{M_{Fe} + 4M_o}{M_{Cr}} \right), & T - 273.15 \geq 570 \end{cases} \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) также можно упростить следующим образом: $J_m = \alpha_m J_{st}$ и $J_{sp} = \alpha_{sp} J_{st}$. Согласно модели Вагнера [27] после короткого начального этапа (периода начального окисления) скорость окисления определяется диффузией кислорода. Для описания потока кислорода за пределами начального периода окисления в настоящей физико-химической модели используется формула, основанная на работе [34]:

$$J_{diff} = \frac{1}{h} \left(C_m \frac{h_m}{h} + C_{sp} \frac{h_s}{h} \right) P_o^n \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (9)$$

где: J_{diff} – диффузионный поток кислорода, $\text{кг м}^{-2} \text{с}^{-1}$; C_m и C_{sp} – диффузионные слагаемые магнетита и шпинели соответственно, $\text{кг м}^{-1} \text{с}^{-1}$; P_o – парциальное давление кислорода; $h = h_m + h_s$ – суммарная толщина оксидной пленки, м; $R = 8.31$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж К}^{-1} \text{мол}^{-1}$, $Q = 157802$ – эффективная энергия активации процесса окисления, Дж/мол [34], $n = 0.11$ – модельный параметр [34].

Видно, что в случае отсутствия эрозионных процессов, настоящая модель роста оксидной пленки представляет собой комбинацию модели Вагнера [27] со списком констант из работы [34] и дополнительными коэффициентами, учитывающими диффузионные свойства различных оксидных слоев (C_m и C_{sp}). Этот аспект приводит к возможности учета временной зависимости относительных толщин слоев магнетита (h_m/h) [23]. Следует понимать, что уравнение (9) неприменимо в период начального формирования оксидной пленки, поскольку значение J_{diff} стремится к бесконечному значению. При этом поток кислорода имеет ограничение – J_{max} , которое определено диффузионными свойствами течения.

В проектных условиях поток кислорода не может быть настолько большим, что на стенке его концентрация будет принимать нулевое значение: $J_o < J_{max}$ и $C_o(\text{wall}) > 0$. С учетом этого, формула потока кислорода представляет собой комбинацию диффузионного потока кислорода и максимального потока кислорода:

$$J_o = \min(J_{diff}, C_{max} J_{max}) \quad (10)$$

В случае если начальные условия соответствуют относительно большой толщине оксидной пленки ($h \approx 1$ мкм), поток кислорода будет рассчитываться как диффузионный поток, т.е. $J_o = J_{diff}$.

Мы предполагаем, что процесс образования оксидной пленки разделяется на три стадии:

$$N_{\text{stage}} = \begin{cases} 1, & J_{\text{diff}} > C_{\text{max}}J_{\text{max}} \\ 2, & h_m > 0, \quad J_{\text{diff}} \leq C_{\text{max}}J_{\text{max}} \\ 3, & h_m = 0, \quad J_{\text{diff}} \leq C_{\text{max}}J_{\text{max}} \end{cases} \quad (11)$$

где: J_{diff} и J_{max} – диффузионный и максимальный потоки кислорода соответственно, $\text{кг м}^{-2} \text{с}^{-1}$.

В модели мы описываем формирование слоя отложений через процессы его осаждения и разрушения:

$$dh_{\text{sett_name}}/dt = V_{\text{dep_name}} - V_{\text{disr_name}} \quad (12)$$

где: $h_{\text{sett_name}}$ – толщина слоя осажденных частиц оксида, м; $V_{\text{dep_name}}$ и $V_{\text{disr_name}}$ – скорости осаждения и разрушения осевших оксидов соответственно, м/с; нижний индекс «name» соответствует химической формуле выбранного оксида (взвешенной фракции).

Нумерация стадий соответствует временной хронологии формирования оксидной пленки. Из таблицы 4 видно, что на начальной стадии формирования оксидной пленки ($N_{\text{stage}} = 1$) процесс роста идет с постоянной скоростью (линейный закон роста), по причине постоянства выражения $C_{\text{max}}J_{\text{max}}$. После этого, при $N_{\text{stage}} = 2$, рост пленки идет по параболическому закону. При этом на обеих стадиях слой магнетита находится в непосредственном контакте с теплоносителем, а слой шпинели является внутренним, как показано в [16]. Со временем поток кислорода уменьшается, и слой магнетита становится тоньше. На заключительном этапе ($N_{\text{stage}} = 3$) эрозия теплоносителя разрушает (при его течении) внешний слой магнетита: пленка состоит только из слоя шпинели [23]. В конце процесса формирования оксидной пленки ее толщина не изменяется за счет взаимной компенсации процессов образования оксидной пленки и ее эрозии.

Анализируя стационарное состояние процесса формирования оксидной пленки ($dh/dt = 0$, $h_m = 0$) можно видеть, что некоторые параметры могут быть определены алгебраически:

$$h = \frac{C_{\text{sp}}}{J_o} P_o^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (13)$$

$$J_o = \frac{\rho_s V_{\text{err_sp}}}{\alpha_{\text{st}} \alpha_{\text{sp}} (1 - C_{\text{diff_sp}})} \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) применимы в практических предложениях в случае стационарного режима моделирования при больших временах, на которых толщина и состав оксидной пленки – неизменны. Кроме того, они могут быть полезны при экспериментальной оценке скорости утонения стали, если известен только поток кислорода: $dh_{\text{st}}/dt = -\alpha_{\text{st}}J_o/\rho_{\text{st}}$.

Процесс кристаллизации частиц PbO активируется, когда активность кислорода в теплоносителе близка к единице ($a_o \approx 1$). Разности свободной энергии Гиббса (ΔG_{name}^o), позволяющие рассчитать константы равновесия (K_{name}), взяты из работы [32]. Можно заметить, что при единичном значении активности других оксидов ($a_{\text{name}} = 1$) в теплоносителе остальные константы равновесия могут быть выражены: $K_{\text{name}} = C_A^x C_B^y C_C^z$. Например, константа равновесия магнетита: $K_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = C_{\text{Fe}}^3 C_{\text{O}}^4$ [13].

Таблица 4

Замыкающие соотношения физикохимической модели

Параметр	Выражение
P_O , –	$P_O^{\text{sat}}(C_O/C_O^{\text{sat}})^2$
P_O^{sat} , –	$10^{[9.93 - (22891.9/T)]}$
C_O^{sat} , wt. %	$10^{[2.25 - (4125/T)]}$
C_O , wt. %	$100 \rho_{\text{PbO}}^D / \rho$
$C_{\text{diff_m}}$, –	$1(N_{\text{stage}} = 3), 0.05(N_{\text{stage}} = 1, N_{\text{stage}} = 2)$
$C_{\text{diff_sp}}$, –	0.02
$V_{\text{err_m}}$, m s^{-1}	$C_{\text{keller}} C_{\text{err_m}}(N_{\text{stage}} = 2), 0(N_{\text{stage}} = 1, N_{\text{stage}} = 3)$
$V_{\text{err_sp}}$, m/s	$C_{\text{keller}} C_{\text{err_sp}}(N_{\text{stage}} = 3), 0(N_{\text{stage}} = 1, N_{\text{stage}} = 2)$
C_{keller} , –	$\tau_w / 63$
$C_{\text{err_m}}$, –	10^{-13}
$C_{\text{err_sp}}$, –	$0.2 C_{\text{err_m}}$
C_m , –	$9 \cdot 10^{13} \exp(-0.046T)$
C_{sp} , –	$0.5 C_m$
C_{max} , –	$0.71748 \exp(-89413C_O)$
$V_{\text{dep_name}}$, m/s	$\rho_{\text{name}}^W C_{\text{dep_name}}$
$V_{\text{disr_name}}$, m/s	$C_{\text{keller}} C_{\text{disr_name}}(h_{\text{sett_name}} > 0), 0(h_{\text{sett_name}} = 0)$
$C_{\text{dep_name}}$, –	10^{-10}
$C_{\text{disr_name}}$, –	10^{-6}
S_{name}^D , $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$-8.361 \cdot 10^{-5} \{1 - (\rho_{\text{PbO}}^D / \rho_O^D) 6.126 \exp[(-2.2067 \cdot 10^5 + 101 T)/RT]\}$, (name = O)
S_{name}^D , $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$C_{\text{rate}} \rho_{\text{name}}^W (1 - A_{\text{c_name}}) - C_{\text{rate}} \rho_{\text{name}}^D A_{\text{c_name}}$, (name $\neq$ O)
S_{name}^W , $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$-1 S_{\text{name}}^D$
C_{rate} , –	10^{-3}
$A_{\text{c_name}}$, –	$0.5(1 - \tanh[10a_{\text{name}} - 10])$
a_{name} , –	C_O/C_O^{sat} (name = O), $a_A^x a_B^y a_C^z K_{\text{name}}$ (name = $A_x B_y C_z$)
K_{name} , –	$\exp(-\Delta G_{\text{name}}^0/RT)$

2.5. Результаты физико-химического расчета

На рисунке 6 представлено расчетное распределение плотности кислорода, входящего в растворенную фракцию оксида свинца и во взвешенную фракцию оксида Fe_3O_4 в момент времени 1000 часов после начала эксплуатации. Распределение взвешенной фракции оксида железа представляет интерес в настоящем моделировании в связи с изучением его пространственной неоднородности.

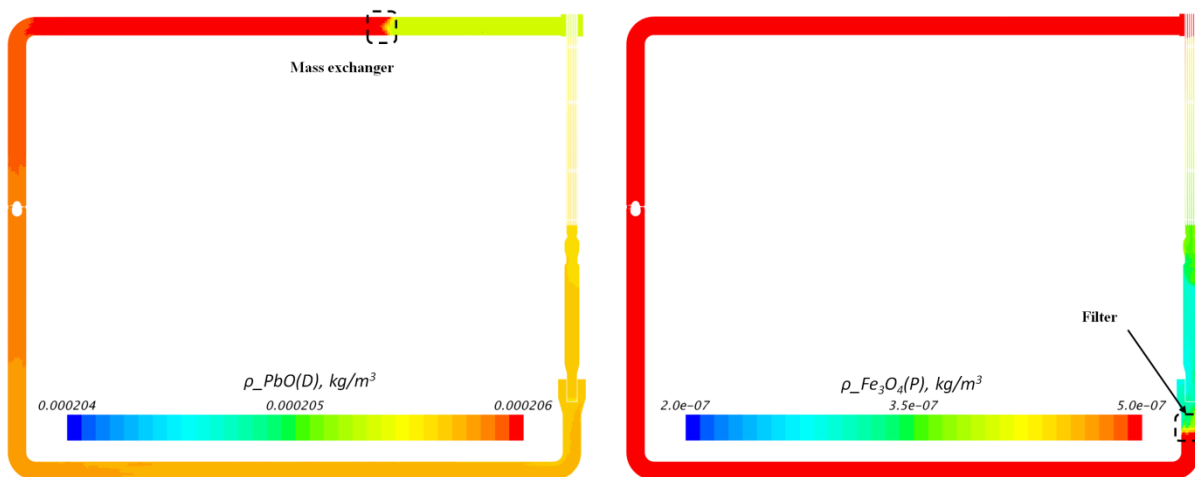


Рис. 6. Плотность кислорода: в растворенной фракции оксида свинца (слева), во взвешенной фракции Fe_3O_4 (справа)

На рисунке 6 видно, что массообменник и фильтр работают в соответствии с целевыми характеристиками. При этом величина неоднородности растворенного оксида свинца в контуре составляет около 1 %, а неоднородность взвешенной фракции оксида железа — около 70 %. Столь высокая величина неоднородности взвешенной фракции оксида железа объясняется в первую очередь заданной эффективностью фильтра. Можно также видеть, что плотность взвешенной фракции оксида железа увеличивается на выходе из рабочего участка за счет процесса эрозии оксидной пленки, тогда как обратная ситуация присутствует с растворенной фракцией оксида свинца (за счет его потребления).

На рисунках 7 и 8 представлено расчетное распределение плотности кислорода, входящего в растворенную фракцию оксида свинца и во взвешенную фракцию оксида Fe_3O_4 в момент времени 1000 часов после начала эксплуатации контура в центрах дистанционирующих решеток.

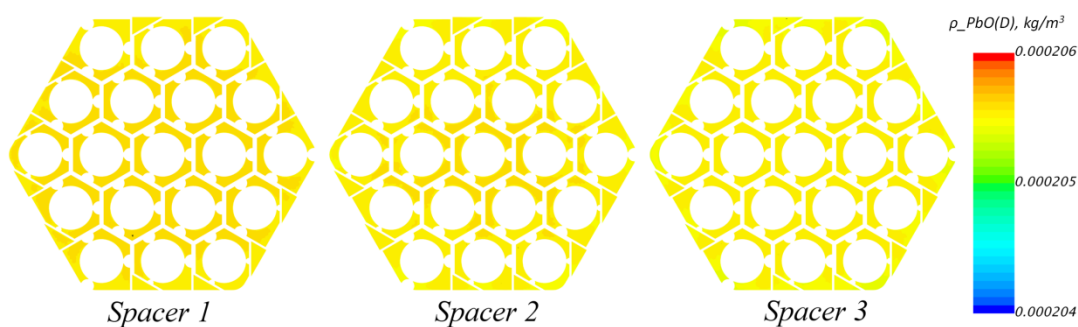


Рис. 7. Плотность кислорода в растворенной фракции оксида свинца в центре дистанционирующих решеток

Из рисунка 7 видно, что концентрация кислорода локально снижается на 0,4 %, тогда как изменение объемной концентрации между входом и выходом из испытательного участка составляет примерно 0,2 %. Изменение концентрации кислорода между входом и выходом из испытательного участка характеризует потребление кислорода. При этом если принять постоянной величину потребления кислорода, то можно оценить период времени, за который кислород полностью

израсходуется (при условии отключения массообменных аппаратов). С учетом объема расчетной модели, запас контура по кислороду, составляет примерно 1 час. При этом следует понимать, что расчетная модель предполагает уменьшение объема (примерно 1,8% от объема экспериментального стенда), что влечет необходимость поправки данной величины при рассогласовании соотношения площади поверхности к объему.

Расчетная величина массы кислорода, которая добавлена массообменным аппаратом на момент времени 1000 часов составляет 15,9 г, тогда как масса кислорода, которая входит в состав частиц взвешенной фракции, осевших в фильтре, составляет 10,4 г.

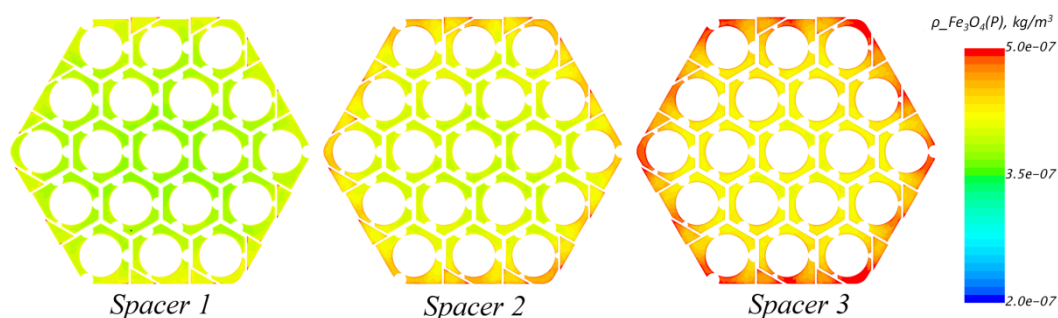


Рис. 8. Плотность кислорода во взвешенной фракции Fe_3O_4 в центре дистанционирующих решеток

На рисунке 9 представлено расчетное значение толщины оксидной пленки на момент 1000 часов после начала эксплуатации. Можно видеть, что толщина оксидной пленки увеличивается в направлении вниз по потоку. Это связано с повышением температуры в этом направлении. На рисунке 9 также видно, что оксидная пленка на поверхностях дистанционирующих решеток неоднородна. Это является следствием неоднородности касательных напряжений, напрямую определяющих толщину оксидной пленки (см. уравнения (3)–(4)).

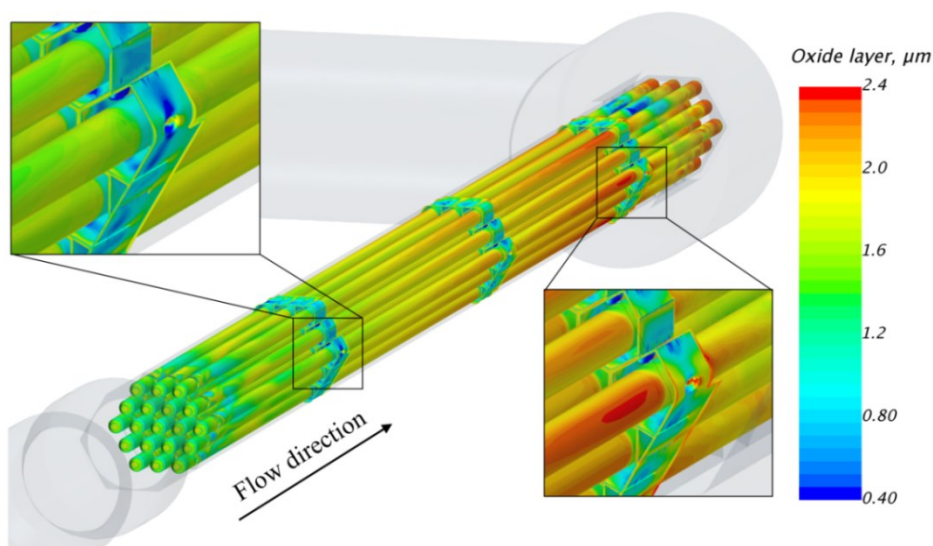


Рис. 9. Толщина оксидной пленки

Для анализа динамики роста оксидной пленки удобно формировать графики зависимости средней толщины для основных участков контура: пучка стержней

и дистанционирующих решеток (рис. 10). Из рисунка 10 видно, что за 1000 часов сталь утончается примерно на 1 мкм, в то время как толщина оксидной пленки составляет около 2 мкм для имитаторов твэл и 1 мкм для дистанционирующих решеток. Толщина оксидной пленки меньше на поверхностях дистанционирующих решеток по причине того, что в указанных местах формируется сравнительно большая скорость и, соответственно, процесс эрозии происходит более интенсивно. Этим также объясняется тот факт, что в расчете толщина оксидной пленки на поверхностях дистанционирующих решеток достигает стационарного значения в первые несколько сотен часов, в то время как на поверхностях имитаторов твэл даже спустя 1000 часов рост пленки продолжается.

Помимо защитных свойств оксидная пленка оказывает влияние на теплообмен. Это связано с меньшими теплопроводными свойствами оксидного слоя, чем у теплоносителя и стали. Для учета данного эффекта можно использовать соотношение:

$$Nu_{\text{film}} = Nu \frac{T_w - T_b}{T_w - T_b + q(h_m/\lambda_m + h_{sp}/\lambda_{sp} - h_{st}/\lambda_{st})} \quad (15)$$

где: $\lambda_m = 4.23 - 1.37 \cdot 10^{-3}T$ и $\lambda_{sp} = 50.78T^{-0.36}$ теплопроводности магнетита и шпинели соответственно [25], Вт м⁻¹К⁻¹; T_w – температура поверхности, К; T_b – среднесмешанная температура, К; h_{st} – утонение стали, м; q – плотность теплового потока, Вт/м²; λ_{st} – теплопроводность стали, Вт м⁻¹К⁻¹; Nu – число Нуссельта при условиях отсутствия оксидной пленки и утонения стали.

Уравнение (15) показывает, что в начальный момент времени (период образования оксидной пленки) число Нуссельта уменьшается. В дальнейшем происходит его увеличение за счет утонения стали. Расчетные значения чисел Нуссельта сведены в таблице 5.

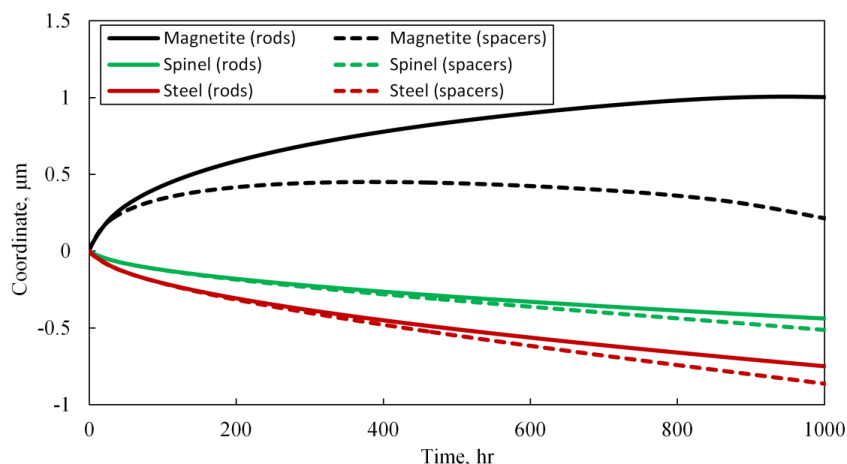


Рис. 10. Осредненные по поверхности значения координат слоев магнетита, шпинели и стали

Таблица 5

Сопоставление чисел Нуссельта			
Сечение	17.0	55.9	89.8
Nu	36	27	26
Nu_{film}	35.4	26.5	25.5

Из таблицы 5 видно, что влияние физико-химических процессов на теплообмен составляет около 1,5 %, поэтому в данном исследовании можно не придавать им особого значения. Однако следует понимать, что расчет по уравнению (15) исходит из сделанных

в данной работе допущений: стационарности теплогидравлических и физико-химических процессов, времени работы контура, содержания кислорода в теплоносителе и т.п. Помимо этого следует понимать, что если температура теплоносителя будет более высокой, то процесс формирования оксидной пленки будет происходить более интенсивно, что приведет к более заметному влиянию физико-химических процессов на теплообмен.

Заключение

На примере расчета экспериментального стенда лаборатории «КАЛЛА» продемонстрирована одна из наиболее робастных физико-химических моделей, разработанных в АО «НИКИЭТ» для расчетов физико-химических процессов в реакторах с ТЖМТ. Данная модель может быть использована для проведения трехмерных CFD-расчетов. В результате, может быть получена подробная информация о физико-химических процессах: утонение стали, пространственное распределение кислорода, толщина оксидной пленки и т. д.

В результате расчетных исследований были определены теплогидравлические характеристики экспериментального стенда. При этом получено лучшее согласие с имеющимися экспериментальными данными, чем в работе [9]. Вероятно, это связано с выполнением того же алгоритма анализа результатов и учетом технологии изготовления дистанционных решеток, что и в экспериментальном стенде.

Расчетное значение неоднородности кислорода по контуру составляет приблизительно 1%, тогда как неоднородность частиц взвешенной фракции по контуру составляет около 70%, что обусловлено выбранной эффективностью фильтра. На момент 1000 часов после начала эксплуатации контура толщина пленки увеличивается примерно до 2 мкм. При этом оксидная пленка на пучке стержней продолжает расти, в то время как на поверхностях дистанционных решеток ее рост прекращается. Показано, что пленка имеет неоднородную толщину в области дистанционирующих решеток. Утонение стали составляет 1 мкм, что свидетельствует о благоприятных условиях эксплуатации экспериментальной установки (за 11,6 лет утонение стали составит всего 0,1 мм). Оценен вклад физико-химических процессов на теплообмен – 1,5%.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что учет физико-химических процессов для расчета теплогидравлических характеристик не оправдан в контурах с аналогичными условиями. Между тем, в практических приложениях существует множество параметров (температура, касательные напряжения, марка стали и т.д.), которые могут отличаться от данных настоящего исследования. Например, в реакторах ALFRED и MYRRHA температура значительно выше, чем в представленном моделировании [35], [36]. Этот аспект приведет к большей толщине оксидного слоя, что, согласно уравнению (15), приведет к более значительному уменьшению числа Нуссельта.

В случае получения дополнительных экспериментальных данных из лаборатории KALLA, можно было бы провести проверку настоящей химической модели (сравнить неоднородность оксидной пленки, производительность массообменника и т.д.). Важно также провести ряд базовых экспериментов, подтверждающих все предположения, использованные в настоящей физико-химической модели.

Благодарность

Авторы выражают благодарность В. Стегайлову, А. Осипову и А. Легких за их помощь в настоящей работе.

Литературные источники

- [1] Rusanov A.E., Birzhevoy G.A., Levin O.E., Lysova G.V., Sugonyaev V.N., Shulepin S.V. Results of a study of the corrosion resistance of fuel element cladding made of EP823 steel after testing in a Pb coolant flow. Proceedings of MNTK NIKIET-2014. Moscow: JSC NIKIET.
- [2] Weisenburger A, Schroer C, Jianu A, Heinzl A, Konys J, Steiner H, et al. Long term corrosion on T91 and AISI 316L steel in flowing lead alloy and corrosion protection barrier development: Experiments and models. Journal of Nuclear Materials. 2011; 415(3):260 – 269.
- [3] W. Feng, et al. Simulation of oxygen mass transfer in fuel assemblies under flowing lead-bismuth eutectic. Nuclear Engineering and Technology 52 (2020) 908–917.
- [4] A. Marino, J. Lim, S. Keijers, J. Deconinck, A. Aerts, Numerical modeling of oxygen mass transfer in a wire wrapped fuel assembly under flowing lead bismuth eutectic. Journal of Nuclear Materials (2018), doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.12.017.
- [5] Daniel J. Walter, Brian K. Kendrick, Victor Petrov, Annalisa Manera, Benjamin Collins, Thomas Downar. Proof-of-principle of high-fidelity coupled CRUD deposition and cycle depletion simulation. Annals of Nuclear Energy. 2015. 85(6):1152-1166.
- [6] User Guide. STAR-CCM+. Version 12.06, 2017.
- [7] Pacio, J., Daubner, M., Fellmoser, F., Litfin, K., Marocco, L., Stieglitz, R., Taufall, S., Wetzel, T., 2014. Heavy-liquid metal heat transfer experiment in a 19-rod bundle with grid spacers. Nucl. Eng. Des. 273, 33–46.
- [8] M.J. Konstantinovi, E. Stergar, M. Lambrecht, S. Gavrilov. Comparison of the mechanical properties of T91 steel from the MEGAPIE, and TWIN-ASTIR irradiation programs. Journal of Nuclear Materials. Volume 468, January 2016, Pages 228–231. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.038>.
- [9] J. Pacio, K. Litfin, A. Batta, M. Viellieber, A. Class, H. Doolaard, F. Roelofs, S. Manservigi, F. Menghini, M. Böttcher. Heat transfer to liquid metals in a hexagonal rod bundle with grid spacers: Experimental and simulation results. Nuclear Engineering and Design. Volume 290, 15 August 2015, Pages 27–39.
- [10] K. Rehme, "Convective Heat Transfer over Rod Bundles," Handbook of Single Phase Convective Heat Transfer, eds. S. Kakaç, R. K. Shah, and W. Aung, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [11] Nuclear Energy Agency, 2007. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies. OECD/NEA Nuclear Science Committee Working Party on Scientific Issues of the Fuel Cycle Working Group on Lead-bismuth Eutectic.
- [12] Sergeenko, K.M. Adaptation of the turbulence model to the heat transfer in a rod bundle (accepted). Nucl. Eng. Des. 2023.
- [13] A. Aerts, S. Gavrilov, G. Manfredi, A. Marino, K. Rosseel and J. Lim. Oxygen-iron interaction in liquid lead-bismuth eutectic alloy. July 2016. Physical Chemistry Chemical Physics 18 (29). DOI: 10.1039/c6cp01561a.
- [14] Yichun Xu, Yange Zhang, Xiangyan Li, Wei Liu, Dongdong Li, C.S. Liu, B.C. Pan, Zhiguang Wang. Effects of iron and chromium on the dynamic properties of oxygen in liquid lead–bismuth eutectic alloy. Corrosion Science. V. 118, April 2017, Pages 1–11.

- [15] Balbaud F., Martinelli L. Corrosion issues in lead-cooled fast reactor (LFR) and accelerator driven systems (ADS). Woodhead Publishing Series in Energy. Nuclear Corrosion Science and Engineering. 2012. – Pp. 807–841.
- [16] Martinelli L., Balbaud-Célérier F. Modelling of the oxide scale formation on Fe-Cr steel during exposure in liquid lead-bismuth eutectic in the 450–600 °C temperature range. Materials and Corrosion. 2011. V.62. №6. Pp. 531–542.
- [17] F. Balbaud-Célérier, Ph. Deloffre, A. Terlain, A. Rusanov, Journal of Physique IV France 12 (Pr8). 2002. 177.
- [18] L. Martinelli et al. Journal of Nuclear Materials. 376. 2008. 282–288. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.02.006.
- [19] V.V. Gerasimov. Corrosion resistance of the reactor materials. Handbook. Atomizdat. M. 1976.
- [20] Kolotinskii D. A., Nikolaev V. S., Stegailov V. V., Timofeev, A. V. Point Defect Model for the kinetics of oxide film growth on the surface of T91 steel in contact with lead–bismuth eutectic. Corrosion Science. 2023. V. 211. P. 110829. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110829>.
- [21] I. Bösing, J. Thöming, F. La Mantia, Modeling of electrochemical oxide film growth–impact of band-to-band tunneling, Electrochimica Acta. 2022. V. 406. P. 139848. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139847
- [22] I. Bösing, F. La Mantia, J. Thöming, Modeling of electrochemical oxide film growth–a PDM refinement, Electrochimica Acta. 2022. V. 406. P. 139847. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139848
- [23] Zhang, J. Long-Term Behaviors of Oxide Layer in Liquid Lead-Bismuth Eutectic (LBE), Part I: Model Development and Validation. Oxidation of Metals. 2013. V.80. Issue 5-6. Pages 669–685. DOI 10.1007/s11085-013-9450-7.
- [24] Carsten Schroer, Aleksandr Skrypnik, Olaf Wedemeyer, Jürgen Konys. Oxidation and dissolution of iron in flowing lead–bismuth eutectic at 450 C. Corrosion Science 61. 2012. 63–71. doi: 10.1016/j.corsci.2012.04.022.
- [25] Fenglei Niu, Robert Candalino, Ning Li. Effect of oxygen on fouling behavior in lead–bismuth coolant systems. Journal of Nuclear Materials. 2007. V. 366. P. 216–222.
- [26] Laure Martinelli, Courouau Jean-Louis, Balbaud-Célérier Fanny. Oxidation of steels in liquid lead bismuth: Oxygen control to achieve efficient corrosion protection. Nuclear Engineering and Design. Volume 241, 2011, Pages 1288–1294. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.07.039.
- [27] J. Zhang and N. Li. Oxidation Mechanism of Steel in Liquid-Lead Alloys. Oxidation of Metals. Vol. 63, Nos. 516. June 2005. DOI: 10.1007/s11085-005-4392-3.
- [28] Santos-Carballal D. et al. First-principles study of the inversion thermodynamics and electronic structure of Fe M₂X₄ (thio) spinels (M=Cr, Mn, Co, Ni; X=O, S). Physical Review B. 2015. V. 91. №. 19. P. 195106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195106>.
- [29] Fominykh N. A., Nikolskiy V. P., Stegailov V. V. Atomistic model of an oxide film in contact with a liquid metal coolant: Defects concentrations and chemical potentials of dissolved Fe–O. Computational Materials Science. 2023. V. 220. P. 112061. DOI:10.1016/j.commatsci.2023.112061.
- [30] Fominykh N. A., Stegailov V. V. Polarons and Charge Transfer in FeCr₂O₄ Chromite Treated by the DFT + U Method. JETP Letters. 2023. V. 117. P. 849–853.
- [31] Shutikova M. I., Stegailov V. V. Frenkel pair formation energy for cubic Fe₃O₄ in DFT+ U calculations. Journal of Physics: Condensed Matter. 2022. V. 34. No. 47. P. 475701. DOI 10.1088/1361-648X/ac9440.

- [32] C. Schroer, J. Konys. Physical Chemistry of Corrosion and Oxygen Control in Liquid Lead and Lead-Bismuth Eutectic. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft. 2007.
- [33] Li, Y., Du, J., Li, L., Gao, K., Pang, X., Volinsky, A.A., Mechanical properties and phases evolution in T91 steel during long-term high-temperature exposure, Engineering Failure Analysis. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104451>.
- [34] A. V. Avdeenkov, A. I. Orlov, and Nafees Kabir. Engineering Model of the Kinetics of the Steel Oxide Layer in a Flow of a Heavy Liquid Metal Coolant Under Various Oxygen Conditions. 150th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Series. 2021. Pages 615–625. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65261-6_56.
- [35] Michele Frignani, Alessandro Alemberti, Mariano Tarantino. ALFRED: A revised concept to improve pool related thermal-hydraulics. Nuclear Engineering and Design. Volume 355. 2019. 110359. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2019.110359>.
- [36] Orlov A. and Gabaraev B. Heavy liquid metal cooled fast reactors: peculiarities and development status of the major projects. Nuclear Energy and Technology 9(1): 1–18. 2023. DOI 10.3897/nucet.9.90993.