

Локально равновесная термодинамическая модель растворения хромистой шпинели в контакте с расплавом свинца-висмута

П. А. Дусман¹ и Д. А. Колотинский^{2,1}

¹ Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

² Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: dusman.pa@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 7 июня 2024 г.

Аннотация. В работе сформулирована физико-химическая модель для описания растворения хромистой шпинели в контакте со свинцово-висмутовым теплоносителем в различных условиях, характерных для первого охладительного контура реакторов на быстрых нейтронах. Модель основана на идее локального термодинамического равновесия вблизи поверхности хромистой шпинели. С ее помощью исследована скорость растворения хромистой шпинели для трех наборов концентраций примесей в теплоносителе. При стандартных условиях работы первого охладительного контура и процессе водородной регенерации скорость растворения оказалась незначительной. В случае отсутствия примесей в теплоносителе скорость растворения достигла 50 микрометров в год, что значительно превышает критические значения. Это подтверждает необходимость поддержания заданного уровня концентрации кислорода в теплоносителе, даже в случае предварительной пассивации стали. Исследовано влияние коэффициентов диффузии на скорость растворения, показано, что изменения в коэффициентах влияют на скорость, но не изменяют принципиального характера результатов. <https://doi.org/10.33849/2024107>

1. ВВЕДЕНИЕ

Ядерные реакторы IV поколения в настоящее время рассматриваются как один из наиболее перспективных инновационных проектов в атомной энергетике. Среди них отдельной группой стоят реакторы на быстрых нейтронах, в которых для переноса тепла от активной зоны используются тяжелые жидкие металлические теплоносители (ТЖМТ) — жидкий свинец или эвтектический расплав свинца-висмута [1–5]. ТЖМТ прозрачны для нейтронного излучения, обеспечивают широкий температурный диапазон для работы реактора, а также неактивны при взаимодействии с водой.

Одной из сложностей использования технологии ТЖМТ на основе свинца или свинца-висмута является его агрессивное взаимодействие с конструкционными материалами циркуляционного контура. Поскольку растворимость стальных компонентов в жидком свинце и свинцово-висмутовой эвтектике велика [6], активное растворение железа и других компонентов со стальной поверхности и последующее проникновение атомов свинца в стальную подложку может привести к жидкометаллическому охрупчиванию [7] стали или, в случае изначально тонкой стальной оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), к прямому контакту теплоносителя с ядерным топливом. Экспериментальные и теоретические исследования интенсивности и микроскопических механизмов растворения как чистого твердофазного железа, так и различных марок стали широко представлены в мировой и отечественной литературе [8–13].

Среди методов снижения этого негативного эффекта наибольшей эффективностью обладает поддержание концентрации кислорода в теплоносителе в заданном диапазоне [14, 15]. Этот метод основан на том, что оксиды железа и хрома являются термодинамически более выгодными, чем оксиды свинца и висмута [16]. Таким образом, взаимодействие кислорода с поверхностью стали приводит к образованию защитных оксид-

ных пленок, которые замедляют выход железа в теплоноситель и препятствуют проникновению свинца вглубь стали [17, 18].

Общепринято, что образующаяся оксидная пленка является двухслойной [19, 20]. При этом внутренний слой оксидной пленки растет вглубь стали и представляет собой хромистую шпинель FeCr_2O_4 [21], часто нестехиометричную. Именно этот слой препятствует интенсивному массопереносу между сталью и теплоносителем из-за своей компактной структуры и поэтому часто именуется защитным. Внешний же слой оксидной пленки растет наружу в теплоноситель и представляет собой пористую железную шпинель или, как ее еще называют, магнетит Fe_3O_4 . Внешний слой оксидной пленки легко проницаем для элементов стали и теплоносителя [22].

Устойчивость внутреннего слоя оксидной пленки, временной закон роста внешнего и внутреннего слоев оксидной пленки, скорость ухода стали через оксидную пленку — все эти характеристики образующейся на поверхности стали оксидной пленки чрезвычайно важны для вопроса о базовых условиях функционирования охладительной системы реакторов на быстрых нейтронах с ТЖМТ. За последние десятилетия было опубликовано огромное число работ, в которых экспериментально исследовался вопрос влияния на эти характеристики основных параметров циркуляционного контура, таких как температура, концентрация кислорода в объеме теплоносителя, скорость потока теплоносителя [8, 17–20, 23–25].

Наряду с экспериментальными исследованиями активно развиваются теоретические модели коррозионного взаимодействия стали и теплоносителя, включающие модели роста двухслойной оксидной пленки [26–34]. Одним из вопросов, возникающих при разработке таких моделей, является описание влияния локальных параметров циркуляционного контура (температуры, скорости потока теплоносителя, концентраций растворенных кислорода и компонентов стали в теплоносителе)

на скорость растворения внутреннего слоя оксидной пленки и его устойчивость. Часто растворение внутреннего слоя оксидной пленки описывается с помощью эмпирического слагаемого, параметры которого требуют предварительной оптимизации по экспериментальным данным. Однако такой подход страдает от отсутствия надежного физического базиса, который бы позволил экстраполировать результаты предсказания модели вне диапазона экспериментальных данных, на которых проводилась предварительная оптимизация.

В нашей работе мы предлагаем модель растворения внутреннего слоя оксидной пленки на основе локально-равновесного термодинамического подхода. Эта модель позволяет оценивать скорость растворения внутреннего слоя оксидной пленки в зависимости от температуры, скорости потока теплоносителя, концентраций растворенных кислорода и компонентов стали в теплоносителе без использования свободных параметров, требующих предварительной оптимизации. В разделе 2 приводится формулировка уравнений модели и сделанных предположений. В разделе 3 с помощью разработанной модели оцениваются интенсивности растворения внутреннего слоя оксидной пленки, которые соответствуют различным режимам работы циркуляционного контура охлаждающей системы: базового режима эксплуатации, водородной регенерации, критического случая полного отсутствия кислорода в теплоносителе. В разделе 4 проводится исследование чувствительности результатов модели при варьировании ее параметров.

2. ИСПОЛЬЗУЕМАЯ МОДЕЛЬ

Для формулировки модели растворения внутреннего слоя оксидной пленки рассматривается система из двух контактирующих сред. Первая представляет собой движущийся эвтектический расплав свинца-висмута с примесями растворенных в нем кислорода и компонентов стали. Вторая – твердофазный слой хромистой шпинели, который в рамках формулируемой модели считается стехиометрическим (FeCr_2O_4) и соответствует внутреннему слою оксидной пленки. Среди растворенных в свинцово-висмутовой эвтектике компонентов стали мы будем рассматривать только те примеси, которые входят в состав внутреннего слоя оксидной пленки, а именно растворенные железо, хром и кислород. В рамках модели предполагается, что внутренний слой оксидной пленки непосредственно контактирует со свинцово-висмутовой эвтектикой.

На рисунке 1 схематично представлена рассматриваемая система. Вдали от слоя хромистой шпинели, в ядре потока, течение свинцово-висмутового расплава характеризуется высокой степенью турбулентной завихренности и скоростью в несколько метров в секунду. Растворенные компоненты стали и кислород в этой области интенсивно перемешиваются из-за активного конвективного переноса, характерного для турбулизованного течения. Рядом с поверхностью слоя хромистой шпинели характер течения сменяется с турбулентного на ламинарное, а перенос растворенных компонентов стали и кислорода происходит по механизму молекулярной диффузии. На рисунке 1 область, где превалирует молекулярная диффузия обозначена как диффузионный слой, а ее характерная толщина l_{dif} уменьшается с ростом скорости потока в ядре теплоносителя. В диф-

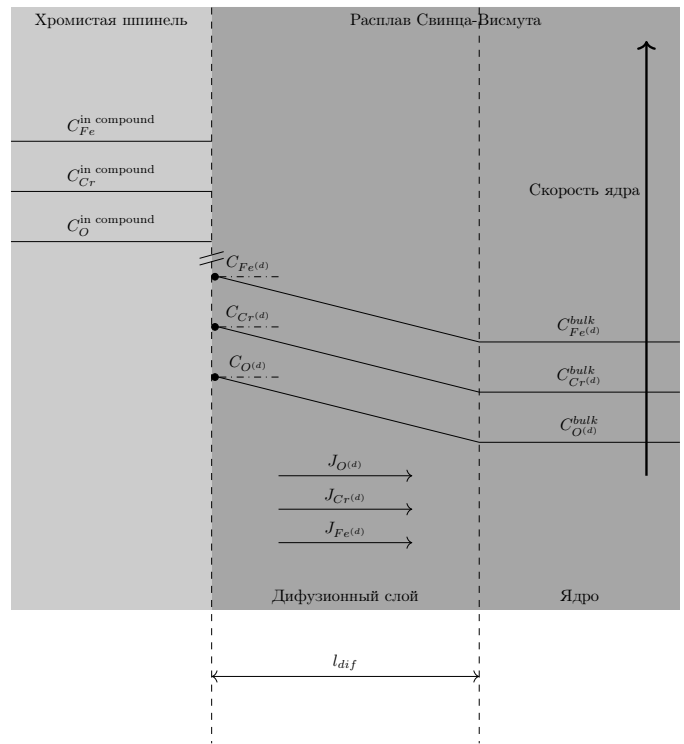


Рисунок 1. Схема рассматриваемой в модели системы. Светло-серым цветом выделена часть системы, соответствующая слою хромистой шпинели. Серым цветом обозначен расплав свинца-висмута, включающий в себя диффузионный слой и ядро потока. $C_{O(d)}$, $C_{Fe(d)}$, $C_{Cr(d)}$ — концентрации примесей вблизи теплоносителя; C_{O}^{bulk} , C_{Fe}^{bulk} , C_{Cr}^{bulk} — концентрации примесей в ядре потока теплоносителя; $C_{O}^{in\ compound}$, $C_{Fe}^{in\ compound}$, $C_{Cr}^{in\ compound}$ — концентрации элементов в составе хромистой шпинели. На рисунке также показан перепад концентраций от $C_{O(d)}$, $C_{Fe(d)}$, $C_{Cr(d)}$ к C_{O}^{bulk} , C_{Fe}^{bulk} , C_{Cr}^{bulk} в диффузионном слое, который соответствует растворению слоя хромистой шпинели. Для визуального упрощения схемы толщина диффузионного слоя каждого элемента изображена одинаковой. $J_{O(d)}$, $J_{Fe(d)}$, $J_{Cr(d)}$ — обозначают потоки растворенных кислорода, железа и хрома соответственно, а l_{dif} — толщину диффузионного слоя.

фузионном слое происходит перепад концентраций железа, хрома и кислорода. В ядре потока из-за интенсивного турбулентного перемешивания концентрации растворенных элементов считаются всюду равными.

Для описания растворения внутреннего слоя оксидной пленки считается, что внутренний слой оксидной пленки непроницаем для теплоносителя и растворенных в нем элементов и скорость потока в ядре теплоносителя такова, что процесс превращения растворенного железа, хрома и кислорода в хромистую шпинель (и обратный) происходит гораздо быстрее, чем диффузионных перенос растворенного железа, хрома и кислорода между расплавом и слоем хромистой шпинели. Из этого предположения следует, что у поверхности слоя хромистой шпинели выполняется условие локального термодинамического равновесия между твердой фазой хромистой шпинели и растворенными в расплаве свинца-висмута железом, хромом и кислородом. Кроме того, сам процесс убыли слоя хромистой шпинели является квазистационарным, то есть для каждой его толщины

устанавливается стационарное распределение концентраций железа, хрома и кислорода в диффузионном слое в расплаве свинца-висмута. Рассмотрим некоторую точку вблизи поверхности слоя хромистой шпинели, находящуюся в расплаве свинца-висмута. Обозначим диффузионные потоки растворенных железа, хрома и кислорода в этой точке как $J_{Fe^{(d)}}$, $J_{Cr^{(d)}}$, $J_{O^{(d)}}$ соответственно, а скорость молекулярного растворения хромистой шпинели как $J_{FeCr_2O_4^{(s)}}$. Из стационарности распределения железа, хрома и кислорода в диффузионном слое в силу закона сохранения массы следуют балансовые соотношения на величины этих потоков:

$$\begin{cases} J_{FeCr_2O_4^{(s)}} + J_{Fe^{(d)}} = 0, \\ 2J_{FeCr_2O_4^{(s)}} + J_{Cr^{(d)}} = 0, \\ 4J_{FeCr_2O_4^{(s)}} + J_{O^{(d)}} = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Мы предполагаем, что концентрация растворенных элементов в диффузионном слое имеет линейную зависимость от координаты. Поэтому с использованием первого закона Фика эти потоки могут быть выражены через разность концентраций элементов вблизи слоя хромистой шпинели и в ядре потока:

$$J_{Fe} = -\frac{C_{Fe^{(d)}}^{bulk} - C_{Fe^{(d)}}}{l_{dif}^{Fe}} D_{Fe}, \quad (2)$$

$$J_{Cr} = -\frac{C_{Cr^{(d)}}^{bulk} - C_{Cr^{(d)}}}{l_{dif}^{Cr}} D_{Cr}, \quad (3)$$

$$J_{O} = -\frac{C_{O^{(d)}}^{bulk} - C_{O^{(d)}}}{l_{dif}^O} D_{O}, \quad (4)$$

где $C_{Fe^{(d)}}$, $C_{Cr^{(d)}}$, $C_{O^{(d)}}$ — концентрации элементов около поверхности слоя хромистой шпинели, $C_{Fe^{(d)}}^{bulk}$, $C_{Cr^{(d)}}^{bulk}$, $C_{O^{(d)}}^{bulk}$ — концентрации элементов в ядре потока теплоносителя, D_{Fe} , D_{Cr} , D_{O} — коэффициенты диффузии в расплаве свинца-висмута железа, хрома и кислорода соответственно, l_{dif}^{Fe} , l_{dif}^{Cr} , l_{dif}^O — толщины диффузионных слоев железа, хрома и кислорода в расплаве свинца-висмута соответственно. Толщина диффузионного слоя зависит от геометрии обтекаемых поверхностей, диффундирующего элемента, скорости ядра потока.

Стоит отметить, что концентрации железа, хрома и кислорода в хромистой шпинели не совпадают с концентрациями железа, хрома и кислорода в теплоносителе около слоя хромистой шпинели. В выражении для диффузионных потоков фигурирует именно концентрация примесей в теплоносителе вблизи слоя хромистой шпинели.

Из выражений (2), (3), (4) видно, что для того, чтобы найти значения потоков, а значит и скорость растворения слоя хромистой шпинели, необходимо определить концентрацию каждого химического $C_{Fe^{(d)}}$, $C_{Cr^{(d)}}$, $C_{O^{(d)}}$ элемента вблизи нее.

С помощью балансовых соотношений (1) система из уравнений (2), (3), (4) сводится к двум алгебраическим уравнениям с тремя неизвестными — концентрациями растворенных элементов. Получим третье уравнение, необходимое для замыкания этой системы с помощью сделанного предположения о локальном термодинамическом равновесии. Запишем выражение для молярной энергии Гиббса растворенных в свинцово-висмутовой

эвтектике кислорода, железа и хрома и твердофазной хромистой шпинели через их концентрации

$$G^m = C_{Fe^{(d)}} G_{Fe^{(d)}}^m + C_{Cr^{(d)}} G_{Cr^{(d)}}^m + C_{O^{(d)}} G_{O^{(d)}}^m + C_{FeCr_2O_4^{(s)}} G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m, \quad (5)$$

где $C_{Fe^{(d)}}$, $C_{Cr^{(d)}}$, $C_{O^{(d)}}$, $C_{FeCr_2O_4^{(s)}}$, $G_{Fe^{(d)}}^m$, $G_{Cr^{(d)}}^m$, $G_{O^{(d)}}^m$, $G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m$ — молярные концентрации и энергии Гиббса растворенных железа, хрома, кислорода и хромистой шпинели в твердой фазе соответственно. Фазовое состояние каждого элемента неизменно, поэтому далее они будут упоминаться без обозначения фазы.

Определим связь между концентрациями элементов. Из закона сохранения получаем, что общее количество молекул каждого из элементов не изменяется, из чего следует искомое соотношение:

$$\begin{cases} C_{Fe^{(d)}} + C_{FeCr_2O_4^{(s)}} = Const, \\ C_{Cr^{(d)}} + 2C_{FeCr_2O_4^{(s)}} = Const, \Leftrightarrow \\ C_{O^{(d)}} + 4C_{FeCr_2O_4^{(s)}} = Const, \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dC_{Fe^{(d)}} = -dC_{FeCr_2O_4^{(s)}}, \\ dC_{Cr^{(d)}} = -2dC_{FeCr_2O_4^{(s)}}, \\ dC_{O^{(d)}} = -4dC_{FeCr_2O_4^{(s)}}. \end{cases} \quad (6)$$

Теперь продифференцируем молярную энергию Гиббса (5) по концентрации, воспользовавшись системой (6)

$$\begin{aligned} -\frac{\partial G^m}{\partial C_{FeCr_2O_4^{(s)}}} &= -G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m(T, P) \\ &+ \mu_{Fe^{(d)}}(T, P, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 2\mu_{Cr^{(d)}}(T, P, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 4\mu_{O^{(d)}}(T, P, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}). \end{aligned} \quad (7)$$

Применим предположение о локальном термодинамическом равновесии, приравняв к нулю выражение (7) (в силу экстремальности полной энергии Гиббса в термодинамическом равновесии). Тогда мы получим следующее соотношение между молярной энергией Гиббса хромистой шпинели и химическими потенциалами растворенных в свинцово-висмутовой эвтектике элементов:

$$\begin{aligned} G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m(T) &= \mu_{Fe^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 2\mu_{Cr^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 4\mu_{O^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}). \end{aligned} \quad (8)$$

В общем виде зависимость химического потенциала железа, хрома и кислорода от их взаимных концентраций очень сложна, поэтому в этой работе мы для упрощения будем предполагать выполнение закона Генри, что позволит использовать упрощенный вариант этих зависимостей:

$$\begin{aligned} \mu_{Fe^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ = \mu_{Fe^{(d)}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_{Fe^{(d)}}}{C_{Fe^{(d)}}^s(T)}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \mu_{Cr^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ = \mu_{Cr^{(d)}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_{Cr^{(d)}}}{C_{Cr^{(d)}}^s(T)}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mu_{O^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ = \mu_{O^{(d)}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_{O^{(d)}}}{C_{O^{(d)}}^s(T)}\right), \end{aligned} \quad (11)$$

где $C_{Fe^{(d)}}^s(T)$, $C_{Cr^{(d)}}^s(T)$, $C_{O^{(d)}}^s(T)$, $\mu_{Fe^{(d)}}^0(T)$, $\mu_{Cr^{(d)}}^0(T)$,

$\mu_{O(d)}^0(T)$ — температурные зависимости концентраций насыщения железом, хромом и кислородом свинцово-висмутовой эвтектики и температурные зависимости химических потенциалов железа, хрома и кислорода при концентрации их насыщения соответственно. Используя то, что из справочных данных известны эти температурные зависимости, а также температурная зависимость молярной энергии Гиббса хромистой шпинели $G_{FeCr_2O_4}^m(T)$, получим третье уравнение. Оставляем в левой части уравнения (8) только логарифмы от концентраций, а затем экспоненцируем. Получаем третье соотношение, которое связывает концентрации железа, кислорода и хрома

$$C_{Fe(d)} C_{Cr(d)}^2 C_{O(d)}^4 = K, \quad (12)$$

где K — термодинамическая константа равновесия, которая зависит только от температуры и вычисляется следующим образом:

$$K = \exp\left[\frac{1}{RT}(G_{FeCr_2O_4}^m(T) - \mu_{Fe(d)}^0(T) - 2\mu_{Cr(d)}^0(T) - 4\mu_{O(d)}^0(T))\right] (C_{Fe(d)}^s(T))^1 (C_{Cr(d)}^s(T))^2 (C_{O(d)}^s(T))^4 \quad (13)$$

Объединяя (1), (12), получаем систему:

$$\begin{cases} C_{Fe(d)} C_{Cr(d)}^2 C_{O(d)}^4 = K, \\ (C_{Cr(d)}^{bulk} - C_{Cr(d)}) \frac{DCr}{l_{dif}^{Cr}} = 2(C_{Fe(d)}^{bulk} - C_{Fe(d)}) \frac{DFe}{l_{dif}^{Fe}}, \\ (C_{O(d)}^{bulk} - C_{O(d)}) \frac{DO}{l_{dif}^{O}} = 4(C_{Fe(d)}^{bulk} - C_{Fe(d)}) \frac{DFe}{l_{dif}^{Fe}}. \end{cases} \quad (14)$$

Приведем используемые данные и их источники. Температура в охладительных контурах реактора находится в диапазоне от 400 °C до 600 °C. Приводимые далее данные ориентированы именно на этот диапазон температур.

Используем температурные значения коэффициентов диффузии кислорода и железа в расплаве свинца-висмута из [6]:

$$D = b \exp\left(\frac{a}{RT}\right), \quad (15)$$

где D — коэффициент диффузии элемента, a , b — соответствующие размерные коэффициенты. Их значения для разных элементов находятся в таблице 1.

В известной нам литературе нет информации о значении коэффициента диффузии хрома в расплаве свинца-висмута, поэтому в качестве нулевого приближения мы приравниваем его к коэффициенту диффузии железа в этом же расплаве. Уточнение значения может быть получено, например, с помощью квантово-механической молекулярной динамики [35]. В разделе 4 исследуется чувствительность результатов модели при изменении коэффициентов диффузии.

Толщина диффузионного слоя в общем случае может быть получена с помощью коэффициента массообмена, рассчитанного прямым гидродинамическим моделированием потока теплоносителя [36]. Его значение существенным образом зависит от характера потока теплоносителя вблизи рассматриваемой локальной области поверхности оксидной пленки. Однако для оцен-

Таблица 1. Коэффициенты из формулы (15) для определения коэффициента диффузии железа, хрома и кислорода.

Элемент	a [Дж]	b [м ² /с]
Хром, железо	-24527	4.71×10^{-4}
Кислород	-43073	2.39×10^{-6}

Таблица 2. Коэффициенты из формулы (19) для железа, хрома и кислорода.

Элемент	c	d [К]
Железо	0.8729	-1903
Хром	-0.0087	-990
Кислород	1.1376	-1917

ки толщины диффузионного слоя при заданной скорости теплоносителя в ядре потока может быть использовано аналитическое выражение для случая цилиндрических труб. В этом приближении толщину диффузионного слоя можно определить, воспользовавшись соотношением, полученным в [37], связывающим число Стэнтона St_d , число Рейнольдса Re и число Шмидта Sc :

$$St_d = 0.0165 Re^{-0.14} Sc^{-0.67}. \quad (16)$$

Выражая число Стэнтона через скорость потока в ядре теплоносителя V , толщину диффузионного слоя l_{dif} и коэффициент диффузии

$$St_d = \frac{D}{l_{dif} V}, \quad (17)$$

получаем выражение для толщины диффузионного слоя для элемента X :

$$l_{dif}^X = 60.60 V^{-0.86} d^{0.14} \nu_{LBE}^{0.53}(T) D_X^{0.33}(T), \quad (18)$$

где ν_{LBE} — кинематическая вязкость свинца-висмута, D_X — коэффициенты диффузии элемента X в расплаве свинца-висмута, d — диаметр цилиндрической трубы. Для вычисления термодинамической постоянной равновесия (13) необходимы температурные зависимости концентрации насыщения и молярной энергии Гиббса каждого из элементов.

$$C_X^S(T) = \exp\left(c + \frac{d}{T}\right) \frac{\rho_{LBE}}{100\mu_X}, \quad (19)$$

где $C_X^S(T)$ зависимость концентрации насыщения X от температуры, ρ_{LBE} — плотность расплава свинца-висмута, μ_X — молярная масса элемента X . c , d — коэффициенты, соответствующие элементу X . Их значения для разных элементов находятся в таблице 2.

Используем температурные зависимости $G_{FeCr_2O_4}^m(T)$ и $\mu_{Pb}(T)$ из [16], $G_{PbO}^m(T)$, $G_{Pb}^m(l)(T)$, $G_{Fe_3O_4}^m(T)$, $G_{Cr_2O_3}^m(T)$, $G_{Fe}^m(T)$, $G_{Cr}^m(T)$, $G_O^m(T)$ из [6]. Они вынесены в приложение.

3. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ХРОМИСТОЙ ШПИНЕЛИ

В этом разделе исследуется скорость растворения оксидной пленки при различных концентрациях примесей в теплоносителе с использованием разработанной модели. В каждом отдельном случае будет оценено значение концентрации примесей в ядре потока теплоносителя ($C_{Fe^{(d)}}^{bulk}$, $C_{Cr^{(d)}}^{bulk}$, $C_{O^{(d)}}^{bulk}$), что позволит решить систему уравнений (14) и исследовать полученный результат.

Перед использованием модели для нахождения скорости растворения хромистой шпинели дадим комментарий относительно справедливости некоторых предположений и того, каким образом следует интерпретировать получаемый результат.

Рассматриваемое предположение локального термодинамического равновесия вблизи поверхности хромистой шпинели справедливо в случае, когда скорость протекания химической реакции молекулярного растворения хромистой шпинели намного больше скорости переноса растворенных компонентов через диффузионный слой. В противном случае скорость растворения будет определяться комбинацией факторов подвижности межфазной границы и интенсивностью массопереноса. Если в рассматриваемой системе скорость диффузионного переноса окажется сравнимой со скоростью превращения хромистой шпинели в ее растворенные компоненты, то предположение локального равновесия окажется несправедливым. В этом случае скорость растворения хромистой шпинели будет ограничена скоростью молекулярного растворения. Тогда наша модель предскажет скорость растворения большую, чем есть в действительности.

В известной нам литературе нет информации об измерении скорости химической реакции молекулярного растворения хромистой шпинели. Однако в [8] приведена экспериментальная оценка скорости химической реакции растворения твердой фазы железа в контакте со свинцово-висмутовой эвтектикой. В [8] значение этой скорости получают путем измерения зависимости скорости растворения железного образца, расположенного на поверхности вращающегося в свинцово-висмутовой эвтектике диска, от угловой скорости его вращения. Вплоть до скоростей растворения железа в 10^{-5} м/с показано, что лимитирующим фактором растворения является массоперенос. Поскольку верхняя граница приведенных далее получаемых нами диапазонов скоростей растворения хромистой шпинели оказывается намного меньше этой скорости, то это дает нам возможность полагать справедливым сделанное нами предположение о локальном равновесии.

В экспериментах используемое в модели предположение о непосредственном контакте ламинарной области течения свинцово-висмутовой эвтектики с внутренним слоем оксидной пленки оказывается не всегда справедливым. При определенных условиях оксидная пленка, формируемая на поверхности стали при контакте с теплоносителем, состоит из двух слоев, внешний слой которой представляет собой пористую фазу железной шпинели (Fe_3O_4). Наличие внешнего слоя оксидной пленки приводит к появлению ряда процессов, которые не учитываются в разработанной модели, в частности, наличия дополнительного диффузионного переноса компонентов через пористую среду внешнего слоя. Этот

процесс может приводить к понижению скорости интенсивности растворения хромистой шпинели относительно предсказанной с помощью разработанной модели, поскольку скорости диффузии в твердой фазе намного медленнее, чем в жидкой.

Однако, согласно диаграмме Эллингема [38], железная шпинель, из которой состоит внешний слой оксидной пленки, является термодинамически менее устойчивой, чем хромистая шпинель, из которой состоит внутренний слой оксидной пленки. Поэтому при повышении температуры и понижении концентрации растворенного кислорода в теплоносителе сначала растворяется внешний слой, обеспечивая прямой контакт внутреннего слоя и теплоносителя. Такое поведение демонстрируется в ряде экспериментальных работ по коррозии образцов из стали Т91 в свинцово-висмутовой эвтектике, где при полном растворении внешнего слоя оксидной пленки, наблюдается внутренний защитный слой хромистой шпинели [19, 20, 38]. Следовательно, результаты по анализу интенсивности растворения защитного слоя в этом случае напрямую могут быть перенесены для объяснения коррозионных испытаний. В случае же условий, при которых еще может быть устойчив внешним слоем, далее будет показано, что интенсивность растворения внутреннего слоя пренебрежимо мала. При этом эффекты, возникающие при рассмотрении внешнего слоя оксидной пленки, могут только замедлить процесс растворения внутреннего слоя оксидной пленки. В этом случае полученные результаты по интенсивности растворения внутреннего слоя сохраняют достоверность в качестве верхней оценки.

Еще одним эффектом, который может приводить к замедлению растворения хромистой шпинели, является ограниченная растворимость примесей в свинцово-висмутовой эвтектике. Подробное обсуждение этого эффекта можно найти, например, в [39]. Он заключается в том, что при достижении определенного значения, концентрации растворенной примеси в теплоносителе перестают дальше меняться, что лимитирует скорости диффузионного переноса примеси в объем теплоносителя. Для того чтобы оценить потенциальное влияние этого эффекта на полученные результаты, рассмотрена возможность достижения предела растворимости следующих соединений Fe, Cr, Fe_3O_4 , Cr_2O_3 . Проверено, что при рассматриваемых условиях возможно достижение предела растворимости только для соединения Fe_3O_4 , из твердой фазы которого и состоит внешний слой оксидной пленки. Однако так же, как и в случае устойчивости внешнего слоя оксидной пленки, замедление растворения внутреннего слоя оксидной пленки из-за достижения предела растворимости Fe_3O_4 , наблюдается только для области низких температур и высоких концентраций кислорода, при которых скорость растворения внутреннего слоя пренебрежимо мала. Таким образом, учет эффекта предельной растворимости не влияет на качественные выводы, которые будут сделаны ниже в разделе.

3.1. Растворение при отсутствии примесей в ядре потока теплоносителя

Рассмотрим растворение слоя хромистой шпинели в отсутствие примесей в ядре потока свинцово-висмутового теплоносителя. Этот случай можно

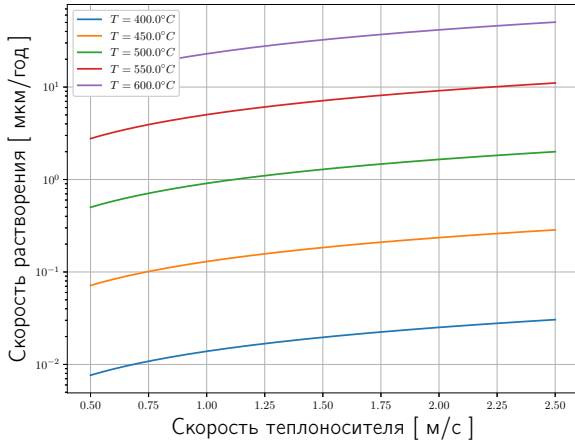


Рисунок 2. Зависимость скорости растворения оксидной пленки от скорости теплоносителя при различных температурах. Случай отсутствия примесей в теплоносителе.

рассматривать как критический для оценки скорости растворения слоя хромистой шпинели в ситуации, в которой в теплоноситель не добавлялся бы кислород после предварительной пассивации стали. Рассмотрим температурный диапазон, характерный для первого охлаждающего контура реакторов с ТЖМТ (от 400 °С до 600 °С). Скорость ядра потока теплоносителя обычно находится в диапазоне от 0.5 м/с до 2.5 м/с. Решение системы (14) в этом случае возможно представить аналитически. Объединяя (14) и (18) мы имеем:

$$\begin{cases} C_{Fe^{(d)}} C_{Cr^{(d)}}^2 C_{O^{(d)}}^4 = K, \\ (C_{Cr^{(d)}}^{bulk} - C_{Cr^{(d)}}) D_{Cr}^{0.67} = 2(C_{Fe^{(d)}}^{bulk} - C_{Fe^{(d)}}) D_{Fe}^{0.67}, \\ (C_{O^{(d)}}^{bulk} - C_{O^{(d)}}) D_{O}^{0.67} = 4(C_{Fe^{(d)}}^{bulk} - C_{Fe^{(d)}}) D_{Fe}^{0.67}. \end{cases} \quad (20)$$

После подстановки нулевых значений концентраций примесей в ядре теплоносителя мы получим:

$$\begin{cases} C_{Fe^{(d)}} = 0.37 \left(K \left(\frac{D_{Cr}}{D_{Fe}} \right)^{1.33} \left(\frac{D_{O}}{D_{Fe}} \right)^{2.67} \right)^{0.143}, \\ C_{Cr^{(d)}} = 0.74 \left(K \left(\frac{D_{Fe}}{D_{Cr}} \right)^{3.33} \left(\frac{D_{O}}{D_{Fe}} \right)^{2.67} \right)^{0.143}, \\ C_{O^{(d)}} = 1.49 \left(K \left(\frac{D_{Cr}}{D_{Fe}} \right)^{1.33} \left(\frac{D_{Fe}}{D_{O}} \right)^{2.00} \right)^{0.143}. \end{cases} \quad (21)$$

Приведем зависимости скорости растворения оксидной пленки от скорости теплоносителя при нескольких температурах (рисунок 2).

Скорость растворения при всех скоростях теплоносителя повышается при увеличении температуры. Максимальная скорость растворения достигается при температуре 600 °С и скорости теплоносителя 2.5 м/с. Она приближенно равна 50 мкм/год.

При такой скорости растворения оксидная пленка с характерной толщиной в несколько микрометров полностью исчезнет приблизительно за 2 месяца. Таким образом, скорость растворения оказывается очень высокой при отсутствии примесей в ядре потока

Таблица 3. Предполагаемые значения концентраций железа в ядре при рассматриваемых температурах. Случай базового режима эксплуатации реактора или проведения водородной регенерации.

T	C_{Fe} , массовые проценты
400 °С	1.90×10^{-10}
450 °С	5.78×10^{-9}
500 °С	1.08×10^{-7}
550 °С	1.40×10^{-6}
600 °С	1.35×10^{-5}

теплоносителя. Этот результат согласуется с общеизвестными сведениями о необходимости поддержания концентрации кислорода в теплоносителе выше критического порога.

3.2. Базовый режим эксплуатации реактора

В базовом режиме эксплуатации первого охлаждающего контура реактора с ТЖМТ предполагается наличие примесей в теплоносителе, в частности, на заданном уровне поддерживается концентрация кислорода. В зависимости от типа реактора базовое значение поддерживаемой концентрации кислорода может варьироваться. Здесь в качестве характерной величины концентрации кислорода выбирается значение в 10^{-6} массовых процента.

В процессе роста внутреннего слоя оксидной пленки вглубь стали в теплоноситель выходит железо. Его концентрация в теплоносителе с течением времени повышается вплоть до значений, когда начинает выпадать в осадок твердый магнетит Fe_3O_4 , который может идти на образование внешнего пористого слоя оксидной пленки или образование шлаков в объеме теплоносителя, которые потом улавливаются фильтрами. Следовательно, через некоторое время концентрация железа, растворенного в теплоносителе, выходит на стационарную концентрацию, при которой растворенный кислород и железо оказывается на линии устойчивости твердофазного магнетита. Таким образом, для оценки концентрации растворенного железа в теплоносителе при базовом режиме эксплуатации мы будем считать, что для концентраций растворенных в теплоносителе кислорода и железа устанавливается следующее соотношение:

$$(C_{Fe^{(d)}}^{bulk})^3 (C_{O^{(d)}}^{bulk})^4 = K_{Fe_3O_4^{(s)}}, \quad (22)$$

где $K_{Fe_3O_4^{(s)}}$ — термодинамическая константа равновесия для Fe_3O_4 . Формула для ее вычисления вынесена в приложения.

Данные о концентрации железа при рассматриваемых температурах содержатся в таблице 3. Кроме кислорода и железа в теплоносителе обычно есть хром, однако оценить его концентрацию можно только непосредственным измерением. Для того, чтобы получаемый нами результат сохранил смысл верхней оценки скорости растворения шпинели, мы положим концентрацию хрома в теплоносителе равной нулю. С физической точки зрения это предположение так же является разумным,

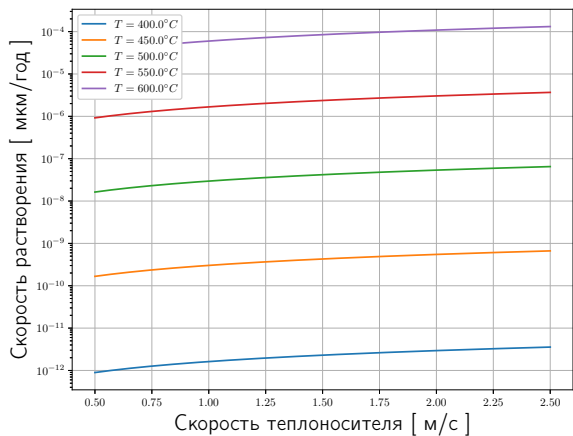


Рисунок 3. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости ядра потока теплоносителя. Случай базового режима эксплуатации реактора.

так как считается, что хром, в отличие от железа, достаточно слабо выходит из стали.

Решая систему (14) в этом случае, мы получаем зависимость скорости растворения шпинели от скорости ядра потока теплоносителя, представленную на рисунке 3. Максимальная скорость растворения в этом случае не превышает 1.3×10^{-4} мкм/год, что делает скорость растворения оксидной пленки в случае базового режима эксплуатации реактора пренебрежимо малой.

Дополнительно следует отметить, что в этом случае скорость прорастания слоя хромистой шпинели вглубь стали на начальных этапах образования пленки оценивается как несколько микрометров в год [19], что в несколько тысяч раз превышает скорость растворения защитного слоя.

3.3. Растворение во время водородной регенерации

Во время эксплуатации атомного реактора с ТЖМТ предполагается многократное проведение так называемой водородной регенерации. Она используется для раскисления твердых шлаков оксидов в первом охлаждательном контуре. В ходе этой процедуры в реактор вводится водород, что приводит к образованию молекул воды, из-за чего происходит понижение концентрации кислорода. Во время водородной регенерации концентрация кислорода понижается вплоть до 10^{-8} массовых процентов. Процесс проведения водородной регенерации проводится в соответствии с установленными регламентами технической эксплуатации. Эти требования варьируются в зависимости от конкретного типа ядерного реактора с ТЖМТ. Здесь мы будем считать, что процесс водородной регенерации проводится в суженном температурном диапазоне (до 500°C) с концентрацией кислорода, уменьшенной до 10^{-8} . Длительность проведения процедуры будем ограничивать 150 часами.

Во время проведения водородной регенерации из-за понижения концентрации кислорода внешний слой оксидной пленки начнет растворяться, что в свою очередь приведет к повышению концентрации железа и кислорода в теплоносителе. В момент начала проведения во-

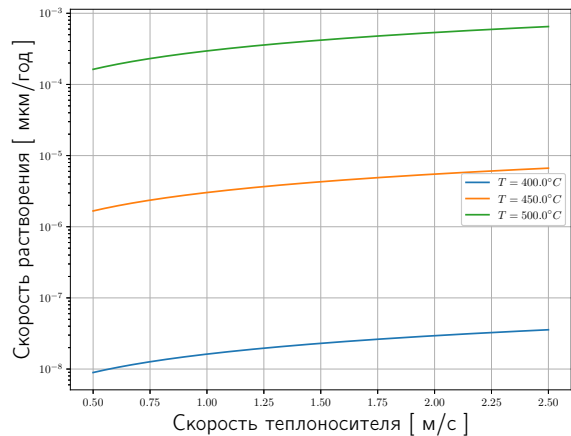


Рисунок 4. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости ядра потока теплоносителя во время водородной регенерации.

дородной регенерации концентрация железа в теплоносителе равна концентрации железа в базовом режиме эксплуатации реактора. Поэтому концентрация железа в режиме водородной регенерации будет превышать концентрацию железа в базовом режиме эксплуатации реактора.

Таким образом, для получения верхней оценки скорости растворения слоя хромистой шпинели в процессе водородной регенерации рассматривается система с концентрацией кислорода 10^{-8} массовых процента, нулевой концентрацией хрома и концентрацией железа такой же, как в случае базового режима эксплуатации. Данные о концентрации железа, растворенного в теплоносителе, содержатся в таблице 3.

Зависимость скорости растворения пленки от скорости ядра потока теплоносителя представлена на рисунке 4. Максимальная скорость составляет 6.5×10^{-4} мкм/год. За 150 часов, в течение которых будет проводиться водородная регенерация, внутренний слой оксидной пленки уменьшит свою толщину на 1.1×10^{-5} мкм. Скорость растворения оказалось незначительной.

Таким образом, понижение концентрации кислорода в ядре потока теплоносителя в процессе водородной регенерации с рассмотренными условиями ее проведения не приводит к критическим значениям утончения защитного слоя оксидной пленки.

4. ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ИЗМЕНЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ

В этом разделе исследуется влияние варьирования коэффициентов диффузии кислорода, железа и хрома в (14) на предсказываемое моделью значение скорости растворения внутреннего слоя оксидной пленки. Определим диапазон, в котором мы будем варьировать коэффициенты диффузии. В работах [35], [40], [41], [42] проводилось как экспериментальное измерение коэффициента диффузии кислорода в расплаве свинца-висмута, так и его расчет с помощью методов квантовой молекулярной динамики. Полученные значения отличаются друг от друга вплоть до 16 раз. Кроме того, как уже

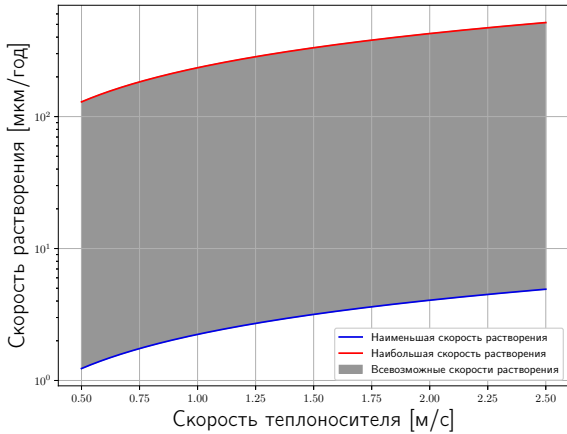


Рисунок 5. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии из рассматриваемого диапазона. Случай отсутствия примесей в ядре потока теплоносителя.

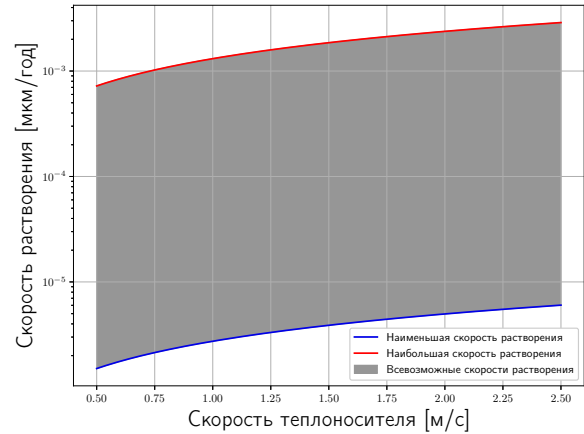


Рисунок 6. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии из рассматриваемого диапазона. Случай базового режима эксплуатации реактора. Концентрация кислорода равна 10^{-6} массовых процентов.

упоминалось ранее, информация о значении коэффициента диффузии хрома на данный момент отсутствует в литературе.

По этим причинам, изменение коэффициентов диффузии для железа и кислорода будем проводить в диапазоне $[\frac{1}{20}D_X; 20D_X]$, а для хрома — в диапазоне $[\frac{1}{100}D_{Cr}; 100D_{Cr}]$. Рассмотрим растворение с повышенными и пониженными коэффициентами диффузии во всех трех случаях, рассмотренных в разделе 3.

Для получения верхней оценки будем рассматривать систему при максимальной допустимой температуре в каждом случае. Зависимости скорости растворения шпинели от скорости ядра потока теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии в случае отсутствия примесей в теплоносителе, в случае базового режима эксплуатации реактора, во время проведения водородной регенерации представлены на рисунках 5, 6, 7 соответственно. Максимальная скорость растворения достигается при максимальных коэффициентах диффузии.

Оказывается, что увеличение коэффициентов диффузии в случае базового режима эксплуатации реактора, во время проведения водородной регенерации вновь не приводит к повышению скорости растворения до критической.

Таким образом смысл результатов, полученных в разделе 3, не изменяется при варьировании коэффициентов диффузии.

5. ВЫВОДЫ

Для описания процесса растворения хромистой шпинели в контакте со свинцом-висмутом была разработана модель, позволяющая оценить значение концентраций растворенного железа, хрома и кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе вблизи внутреннего слоя оксидной пленки. Эта модель опирается на предположение локального равновесия, подтверждение которого может потребовать проведение экспериментального исследования. Поэтому она используется для

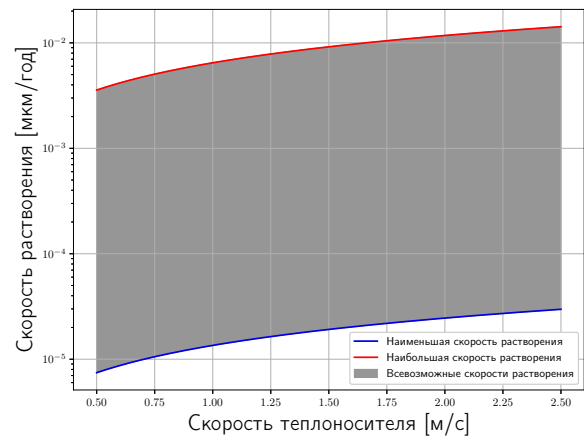


Рисунок 7. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии из рассматриваемого диапазона. Случай проведения водородной регенерации. Концентрация кислорода равна 10^{-8} массовых процентов.

верхней оценки скорости растворения оксидной пленки. Модель применялась для трех различных наборов концентраций примесей в теплоносителе:

1. в случае отсутствия примесей в теплоносителе;
2. в базовом режиме эксплуатации реактора;
3. в ходе процедуры водородной регенерации.

Приведем сведения о максимальной скорости растворения, получаемой в каждом из случаев. В первом случае наша модель предсказала критически высокую скорость растворения: 50 мкм/год (хромистая шпинель полностью растворится приблизительно за 2 месяца). Этот результат согласуется с известным фактом о том, что для функционирования реактора без угрозы коррозии его стальных конструкций в него необходимо добавлять кислород, что замедлит скорость растворения оксидной пленки.

Во втором случае наша модель предсказала скорость растворения в 1.3×10^{-4} мкм/год, что пренебрежимо мало, поскольку без учета прорастания оксидной пленки вглубь стали оксидная пленка растворится не менее, чем за 700 лет.

В третьем случае наша модель также предсказала пренебрежимо малую скорость растворения, поскольку охлаждающие контуры реактора во время водородной регенерации находятся в температурном диапазоне уже, чем в базовом режиме. Эта скорость составила 6.5×10^{-4} мкм/год, что с учетом ограничения времени проведения водородной регенерации не повлечет заметного уменьшения толщины внутреннего слоя оксидной пленки.

В работе было исследовано влияние увеличения/уменьшения коэффициентов диффузии на предсказываемую скорость растворения шпинели. В случае увеличенных коэффициентов диффузии скорость растворения хромистой шпинели возросла, однако всё так же оказалась пренебрежимо малой в случае базового режима эксплуатации и водородной регенерации. При уменьшении коэффициентов диффузии скорость растворения уменьшалась, однако скорость растворения в случае отсутствия примесей в ядре потока теплоносителя всё так же осталась критически высокой.

6. ПРИЛОЖЕНИЯ

6.1. Термодинамическая константа равновесия для Fe_3O_4

$$K_{Fe_3O_4} = \exp \left[\frac{1}{RT} (G_{Fe_3O_4}^m(T) - 3\mu_{Fe^{(d)}}^0(T) - 4\mu_{O^{(d)}}^0(T)) \right] \times (C_{Fe^{(d)}}^s(T))^{-3} (C_{O^{(d)}}^s(T))^{-4} \quad (23)$$

6.2. Температурные зависимости энергий Гиббса и химических потенциалов

$$\mu_{Fe^{(d)}}^0(T) = G_{Fe}^m(T) \quad (24)$$

$$\mu_{Cr^{(d)}}^0(T) = G_{Cr}^m(T) \quad (25)$$

$$\mu_{O^{(d)}}^0(T) = G_{PbO}^m(T) - \mu_{Pb}(T) \quad (26)$$

Заемствования из [16]:

$$\mu_{Pb}(T) = G_{Pb}^m(T) + R(C + DT), \quad C = -166.80 \text{ [K]}, D = -0.82912 \quad (27)$$

$$G_{FeCr_2O_4}^m(T) = \frac{1}{2}(C + DT) + G_{Cr_2O_3}^m(T) + \frac{1}{2}G_{O^{(s)}}^m(T) + G_{Fe^{(s)}}^m(T), \quad C = -651.27 \times 10^3 \text{ [Дж]}, D = 0.1495 \times 10^3 \text{ [Дж/К]} \quad (28)$$

Заемствования из [6]:

$$G^m(T) = H^m(T) - S^m(T)T, \quad (29)$$

$$H^m(T) = 10^3 \left(At + \frac{B}{2}t^2 + \frac{C}{3}t^3 + \frac{D}{4}t^4 - Et^{-1} + F - H \right) + H_f, t = \frac{T}{10^3[K]} \quad (30)$$

$$S^m(T) = A \ln(t) + Bt + \frac{C}{2}t^2 + \frac{D}{3}t^3 - \frac{E}{2}t^{-2} + G, t = \frac{T}{10^3[K]} \quad (31)$$

Таблица 4. Коэффициенты из выражений (23), (29), (30), (31).

	PbO	$Pb(l)$	Fe_3O_4	Cr_2O_3
A	7.465570	38.00449	104.2096	124.655
B	179.5860	-14.62249	178.5108	-0.337045
C	-233.5490	7.255475	10.61510	5.705010
D	109.2070	-1.033370	1.132534	-1.053470
E	0.233832	-0.330775	-0.994202	-2.030501
F	-226.9830	-7.944328	-1163.336	-1178.440
G	32.54460	118.7992	212.0585	221.3300
H	-219.4090	4.282993	-1120.894	-1134.700
H_f	-219.41×10^3	4.28×10^3	-1120.89×10^3	-1134.70×10^3

Таблица 5. Коэффициенты из выражений (23), (29), (30), (31).

	Fe	Cr	O
A	-57767.65	18.46508	30.03235
B	137919.7	5.477986	8.772972
C	-122773.2	7.904329	-3.988133
D	38682.42	-1.147848	0.788313
E	3993.080	1.265791	-0.741599
F	24078.67	-2.676941	-11.32468
G	-87364.01	48.09341	236.1663
H	0	0	0
H_f	0	0	0

Коэффициенты из этих выражений представлены далее.

6.3. Коэффициенты для используемых формул

Коэффициенты из выражений (23), (29), (30), (31) находятся в таблицах 4, 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тошинский Г И 2019 *ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы* 136–150
2. Abderrahim H A, Baeten P, De Bruyn D and Fernandez R 2012 *Energy Convers. Manage.* **63** 4–10
3. Alemberti A, Caramello M, Frignani M, Grasso G, Merli F, Morresi G and Tarantino M 2020 *Nucl. Eng. Des.* **370** 110884
4. Li Y, Macdonald D D, Yang J, Qiu J and Wang S 2020 *Corros. Sci.* **163** 108280
5. Kolotinskii D A, Nikolaev V S, Stegailov V V and Timofeev A V 2023 *Corros. Sci.* **211** 110829
6. Fazio C *et al* 2015 Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies-2015 edition *Preprint* (Organisation for Economic Co-Operation and Development)
7. Nicholas M G and Old C F 1979 *J. Mater. Sci.* **14** 1–18
8. Martinelli L, Ginestar K, Botton V, Delisle C and Balbaud-Célrier F 2020 *Corros. Sci.* **176** 108897
9. Zhou T, Gao X, Ma Z, Chang H, Shen T and Wang Z 2021 *J. Nucl. Mater.* **555** 153107
10. Liu T, Zhang B, Yin H, He X, Liu M, Qiu J and Liu W 2023 *Appl. Surf. Sci.* **640** 158409

11. Zhang J, Li X, Lei Y, Zhang Y, Li X, Xu Y, Wu X, Yang J, Li B and Liu C 2023 *Metals* **13** 789
12. Long X, Shi J, Zhu J, Wan L, Gao T and Chen C 2022 *Surf. Sci.* **725** 122132
13. Zhang Z, He S, Mao Y, Zhou L, Ma B, Li Y, Chen B, Huang X and Gu N 2022 *MSEB* **283** 115803
14. Acharya G 2019 *Investigating the Application of Self-Actuated Passive Shutdown System in a Small Lead-Cooled Reactor* Ph.D. thesis KTH Royal Institute of Technology School of Engineering Sciences SE-100 44 Stockholm, Sweden
15. Kurata Y, Futakawa M and Saito S 2008 *J. Nucl. Mater.* **373** 164–178
16. Schroer C and Konys J 2007 *Physical chemistry of corrosion and oxygen control in liquid lead and lead-bismuth eutectic* (Forschungszentrum Karlsruhe)
17. Zhang J 2009 *Corros. Sci.* **51** 1207–1227
18. Yurechko M, Schroer C, Skrypnik A, Wedemeyer O, Tsisar V and Konys J 2018 *J. Nucl. Mater.* **512** 423–439
19. Tsisar V, Gavrilov S, Schroer C and Stergar E 2020 *Corros. Sci.* **174** 108852
20. Tsisar V, Schroer C, Wedemeyer O, Skrypnik A and Konys J 2017 *J. Nucl. Mater.* **494** 422–438
21. Фоминых Н А и Стегайлов В В 2023 *Письма в ЖЭТФ* **117** 857–862
22. Du X, Niu F, Zhu H, Ma T, Zhao Y, Xiong W and Zhang H 2017 *Fusion Eng. Des.* **125** 378–383
23. Голосов О А, Николкин В Н, Барыбин А В и Хвостов С С 2017 *ВАИТ. Серия: Ядерно-реакторные константы* 44–51
24. Frazer D, Qvist S, Parker S, Krumwiede D, Caro M, Tesmer J, Maloy S, Wang Y and Hosemann P 2016 *J. Nucl. Mater.* **479** 382–389
25. Chen Q, Bai F, Wang P, Yang J, Zhu C, Zhang W, Liu H, Zhong Y, Deng J, Liu N *et al* 2022 *Corros. Sci.* **198** 110101
26. Tammann G 1920 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **111** 78–89
27. Chao C Y, Lin L F and Macdonald D D 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1187
28. Lin L F, Chao C Y and Macdonald D D 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1194
29. Chao C Y, Lin L F and Macdonald D D 1982 *J. Electrochem. Soc.* **129** 1874
30. Tautschnig M P, Harrison N M and Finnis M W 2017 *Acta Mater.* **132** 503–516
31. Momeni M and Wren J C 2015 *Faraday Discuss.* **180** 113–135
32. Engelhardt G R, Kursten B and Macdonald D D 2019 *Electrochim. Acta* **313** 367–377
33. Seyeux A, Maurice V and Marcus P 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** C189
34. Bösing I, La Mantia F and Thöming J 2022 *Electrochim. Acta* **406** 139847
35. Khnkoian G V, Nikolaev V S and Stegailov V V 2024 *J. Nucl. Mater.* **594** 155016
36. Martinelli L, Balbaud-Célérier F, Alémany-Dumont C and Botton V 2022 *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **133** 105960
37. Berger F P 1977 *Int. J. Heat Mass Transfer* **20** 1185–1194
38. Weisenburger A, Heinzl A, Müller G, Muscher H and Rousanov A 2008 *J. Nucl. Mater.* **376** 274–281
39. Ivanov A S, Rusinkevich A A and Taran M D 2018 *J. Nucl. Mater.* **498** 395–399
40. Otsuka S and Kozuka Z 1975 *Metall. Trans. B* **6** 389–394
41. Szwarc R, Oberg K E and Rapp R A 1972 *High Temp. Sci.* **4** 347–356
42. Shmatko B A and Rusanov A E 2000 *Mater. Sci.* **36** 689–700