



Финансирано от
Европейския съюз
NextGenerationEU



BiOrgaMST
Биоактивни органични и неорганични
авангардни материали и чисти технологии



МИНИСТЕРСТВО
НА ОБРАЗОВАНИЕТО
И НАУКАТА

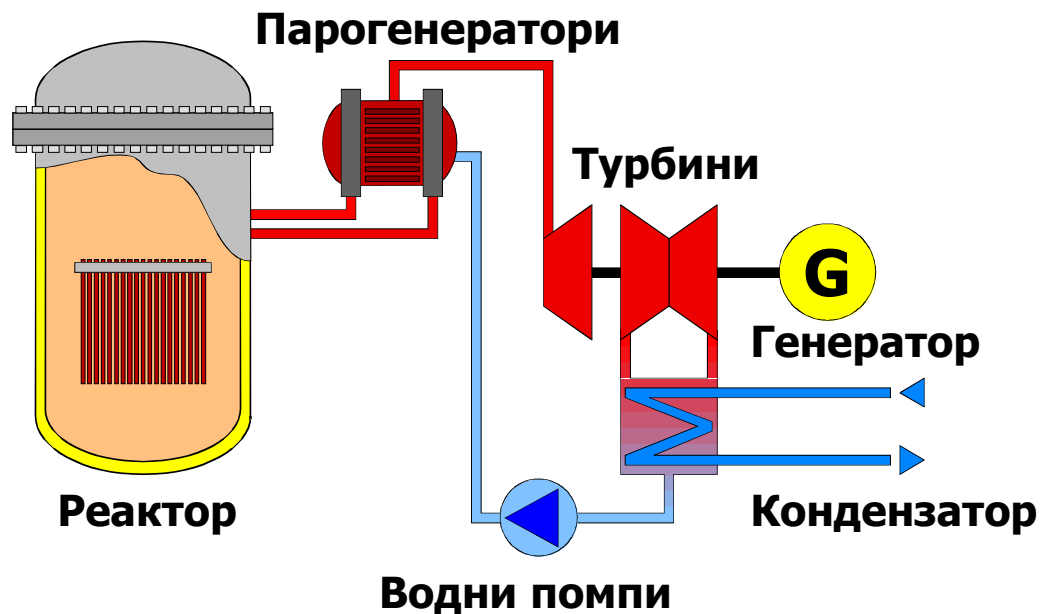
Чисти технологии за удължаване жизнения цикъл на енергийни системи

Мартин Божинов

Център по водородни технологии
Химико-технологичен и металургичен университет



Деградация на конструктивни материали в енергийни системи



- ▶ Структурната цялост на конструктивните материали в контакт с топлоносителя на първи контур на ядрените централи се дължи на пасивните оксидни слоеве формирани върху тяхната повърхност
- ▶ Добре контролираният растеж на тези филми минимизира отрицателните ефекти на топлоносителя върху конструктивните материали
- ▶ Тези ефекти могат да се проявят като локална корозия под напрежение (риск от разрушаване на материала) и натрупване на дългоживеещи радиоактивни изотопи в първичния контур (риск от увеличени дози за обслужващия персонал)

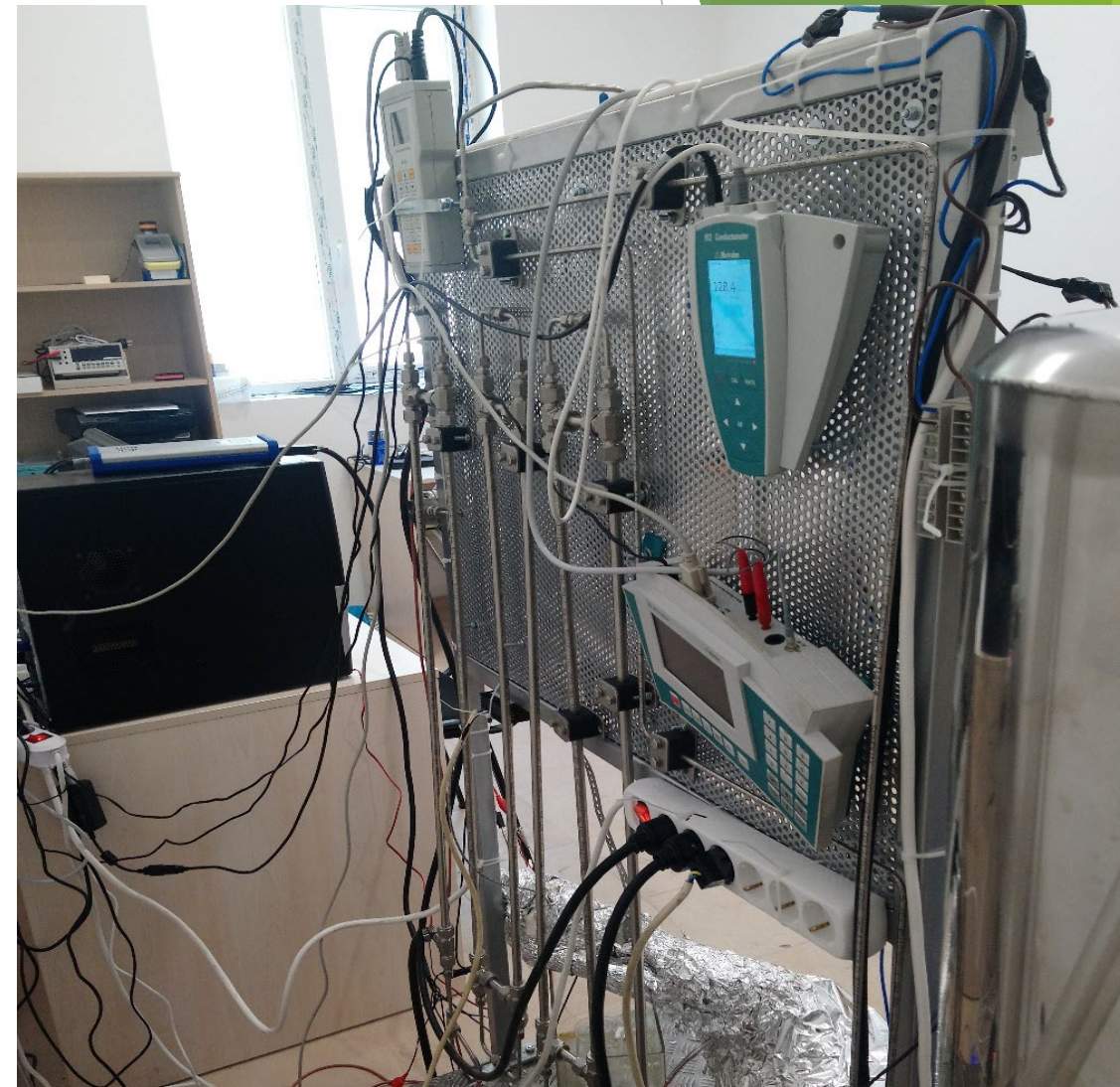
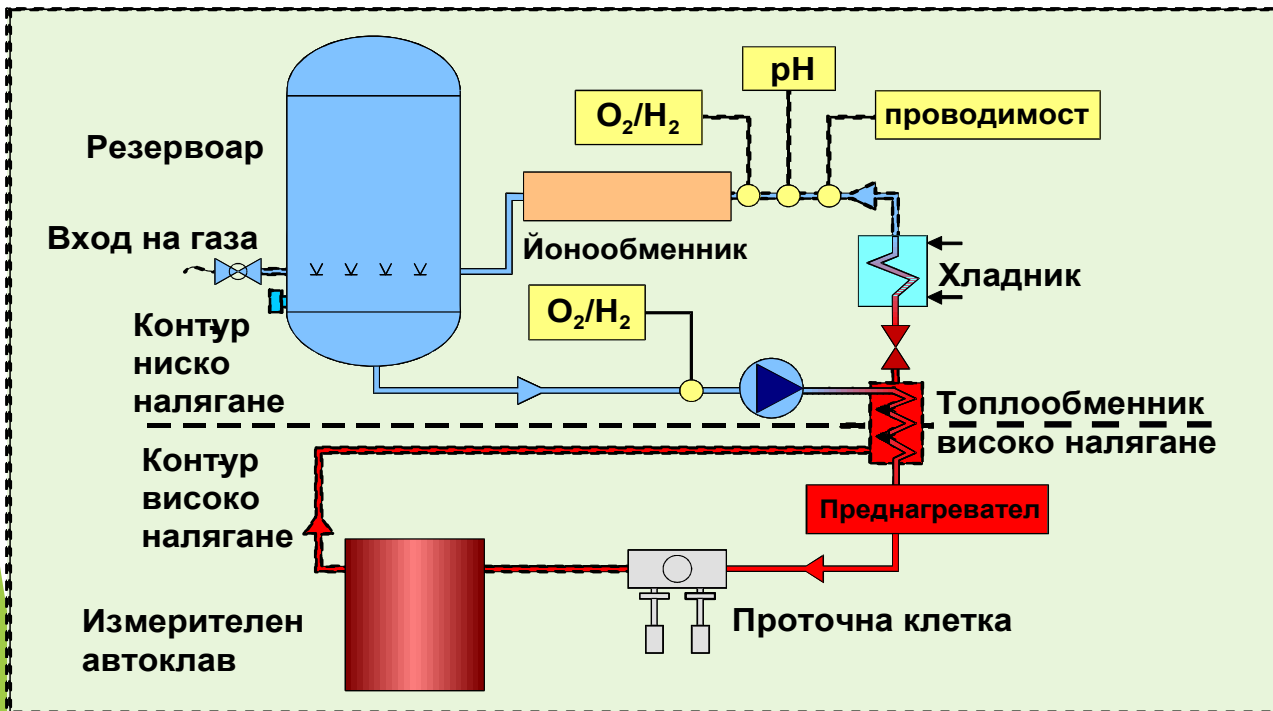


Научно-изследователска програма

- ▶ В световен мащаб е от изключително значение да се допълнят и разширят фундаменталните изследвания относно удължаването на срока на експлоатация (до 80 години!), безопасността и надеждността на ядрените реактори III поколение, като се обърне особено внимание на новите изисквания на изменената директива на Европейската комисия за ядрена безопасност
- ▶ Основната цел на изследванията, залегнали в основата на стратегическата програма, е да се разработят детерминистични прогнозни модели на обща и локална корозия и корозионно-механично разрушаване на вътрешно-корпусните материали в ядрени реактори
- ▶ В областта на паро-генераторите за енергийни системи ще бъдат разработени подобрен детерминистичен модел на моно-фазна корозионна ерозия чрез количествена оценка на входния поток на частици и разтворимо желязо в зависимост от водно-химическия режим, както и детерминистичен модел на шламо-образуване и консолидация
- ▶ За параметризиране, валидиране и верифициране на моделите ще бъдат използвани както данни от лабораторни експерименти, така и експлоатационни данни, налични в отворената литература

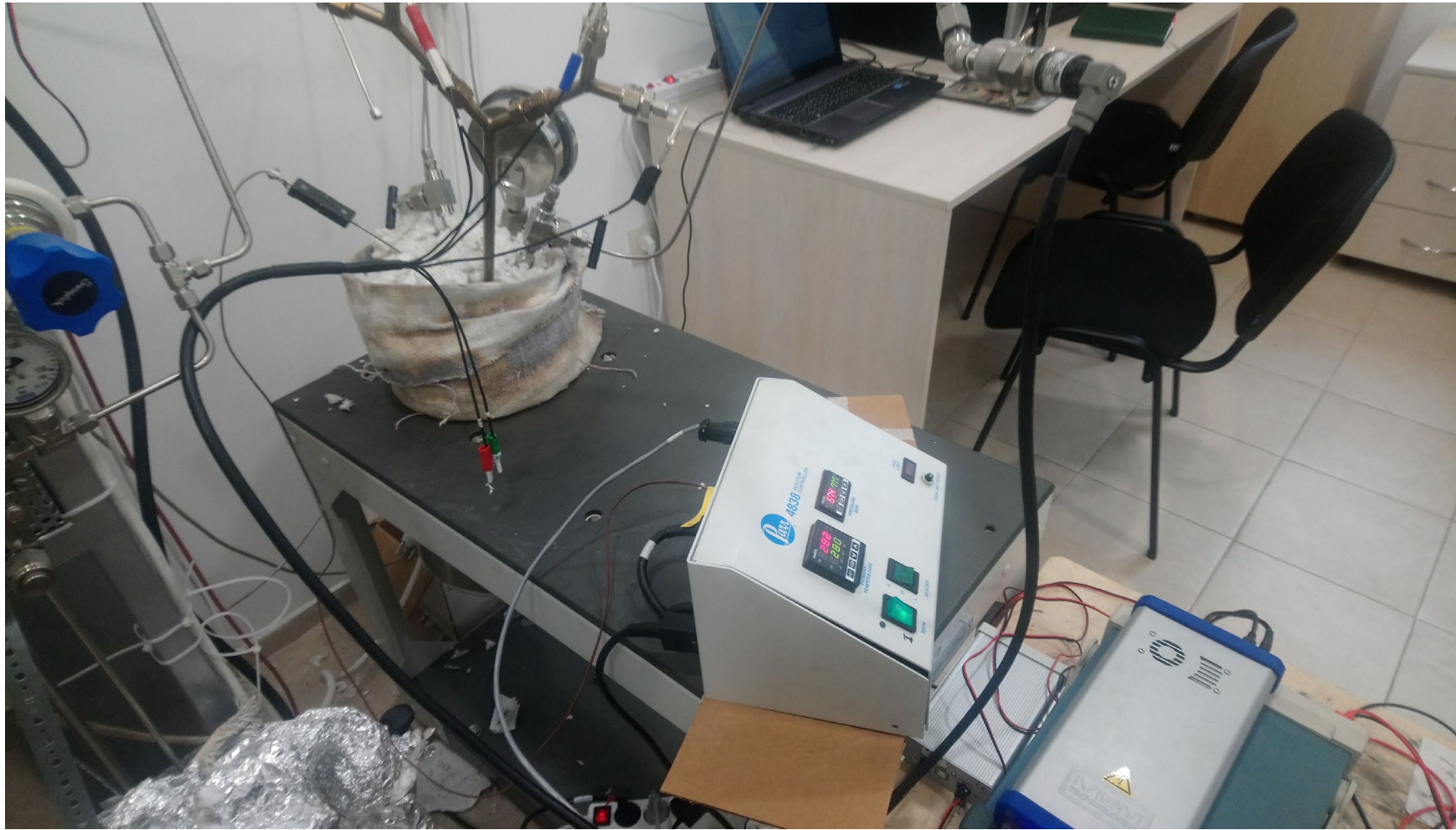


Лабораторен ре-циркуляционен контур





Измерителен автоклав и електрохимична апаратура

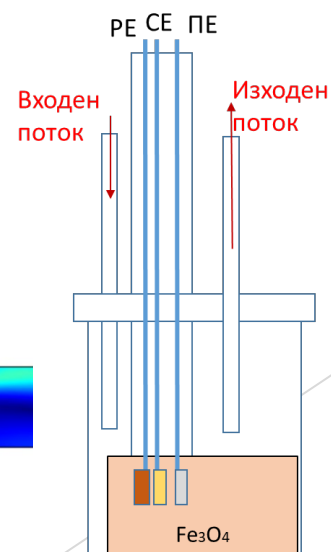
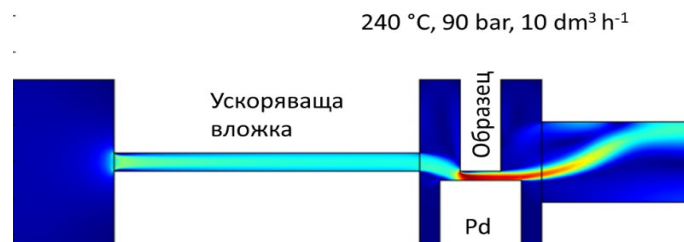
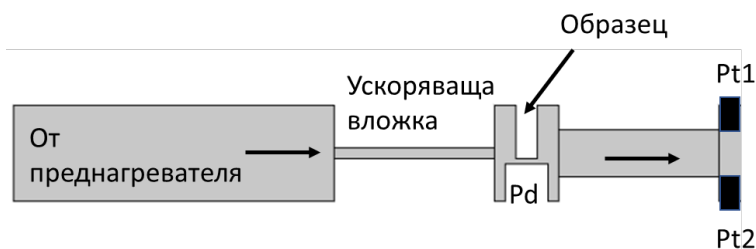
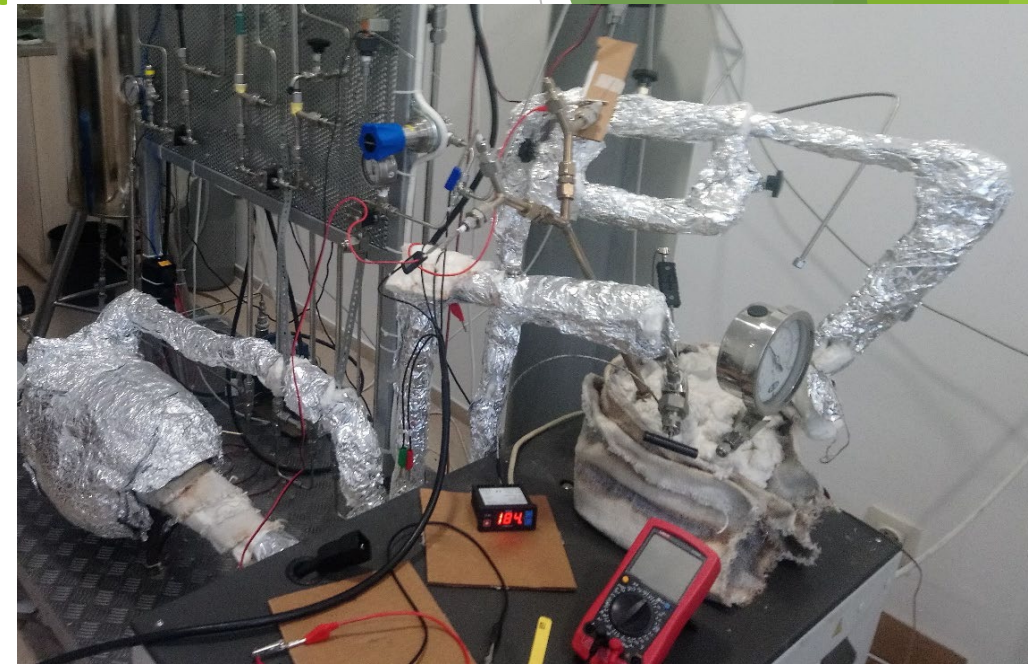
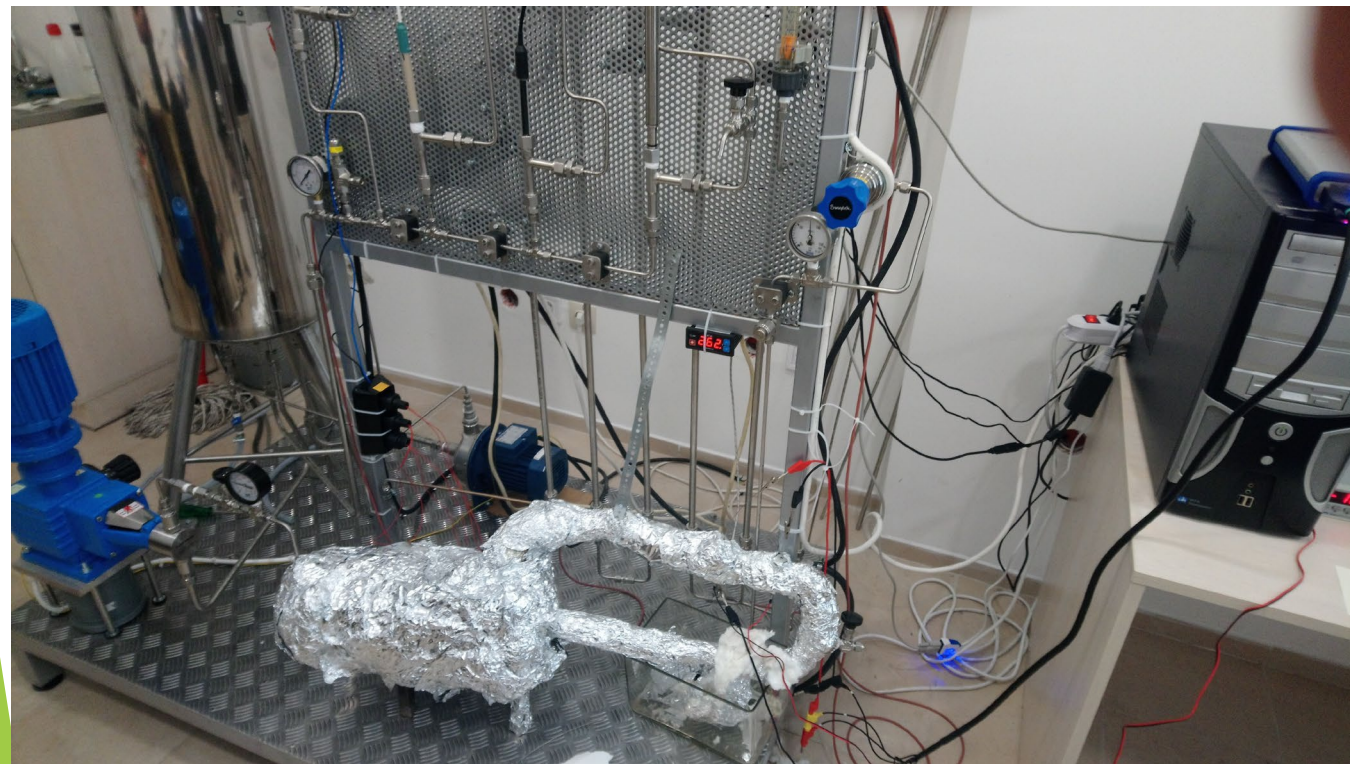


Материал - неръждаема
стомана 316 L, обем 3.75 l.
Самостоятелен нагревател и
контролер на температурата и
налягането до 350 °C - 150 bar

Ivium CompactStat.h10030
(Ivium Technologies,
Холандия)



Приставка за измерване скоростта на корозионна ерозия



**Установка за измерване
кинетиката
на шламо-образуване**



РП 1 Експериментално характеризиране и моделиране на вътрешно-корпусни материали в ядрени реактори

- ▶ ${}^7\text{LiOH}$ използван в реактори с вода под налягане (PWR), за да осигури алкални условия в топлоносителя на първи контур → минимизиране корозията на вътре-корпусните материали
- ▶ Глобалното търсене на Li се увеличава значително → обусловено от изискванията за съхранение на енергия и автомобилната индустрия → увеличение на цените, недостатъци по веригата на доставки → значително въздействие върху бъдещата безопасна експлоатация на PWR
- ▶ Изследванията на алтернативи за топлоносителя на първи контур → KOH, използван в източния тип PWR (водно-водни енергийни реактори, ВВЕР) обещаващ кандидат
- ▶ Изследвания в помощ на няколко изследователски програми, които се провеждат както в САЩ (EPRI), така и в Европа (Framatome)



РП 2 Експериментално характеризиране и моделиране на корозионната ерозия и отлагане на шлам в паро-генераторите

- Структурната цялост на парогенератора (ПГ) и неговите компоненти → критична за безопасността и оптималната работа на ядрените централи
- Корозионна ерозия на въглеродни и нисколегирани стомани в ПГ → натрупване на разтворено желязо и магнетитови частици във втори контур → отлагане на шлам върху опорите на тръбния сноп или касетите на пред-нагревателя → проблеми с непрекъснатостта на потока, термо-хидравличните свойства и високи скорости на корозия под шлама
- До момента няма общоприложими модели на процесите на корозионна ерозия, отлагане на шлам и консолидация → необходими за минимизиране на отлагането на магнетит върху повърхностите на ПГ чрез оптимизиране на водно химичния режим и хидродинамиката



Резултати януари-септември 2023

▶ Експериментални изследвания

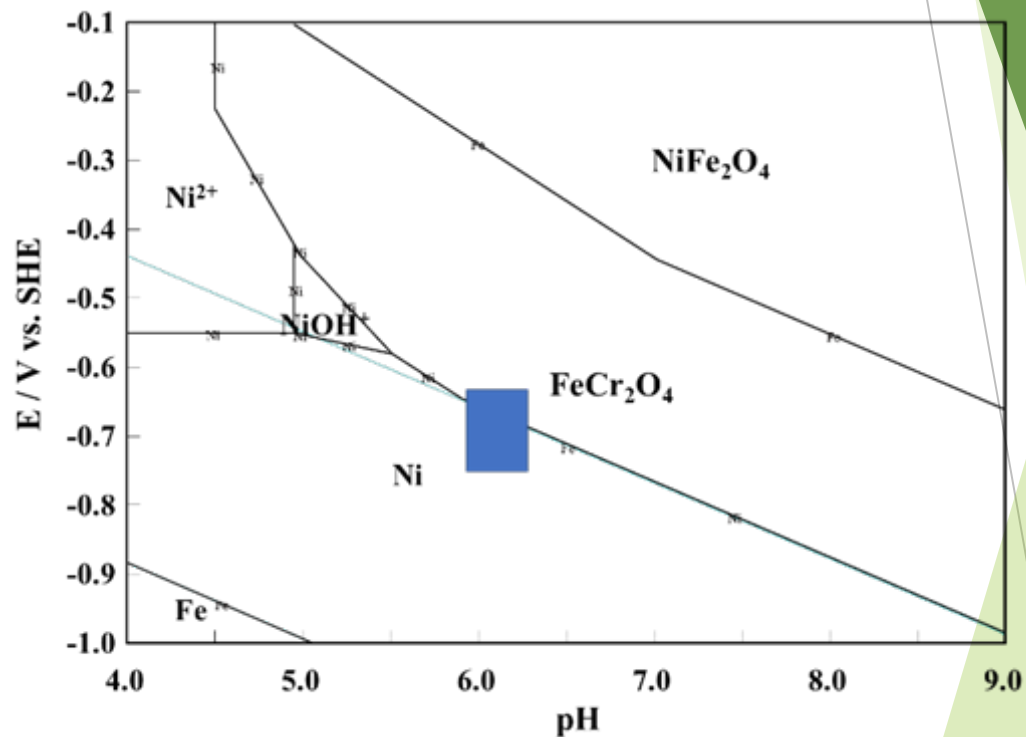
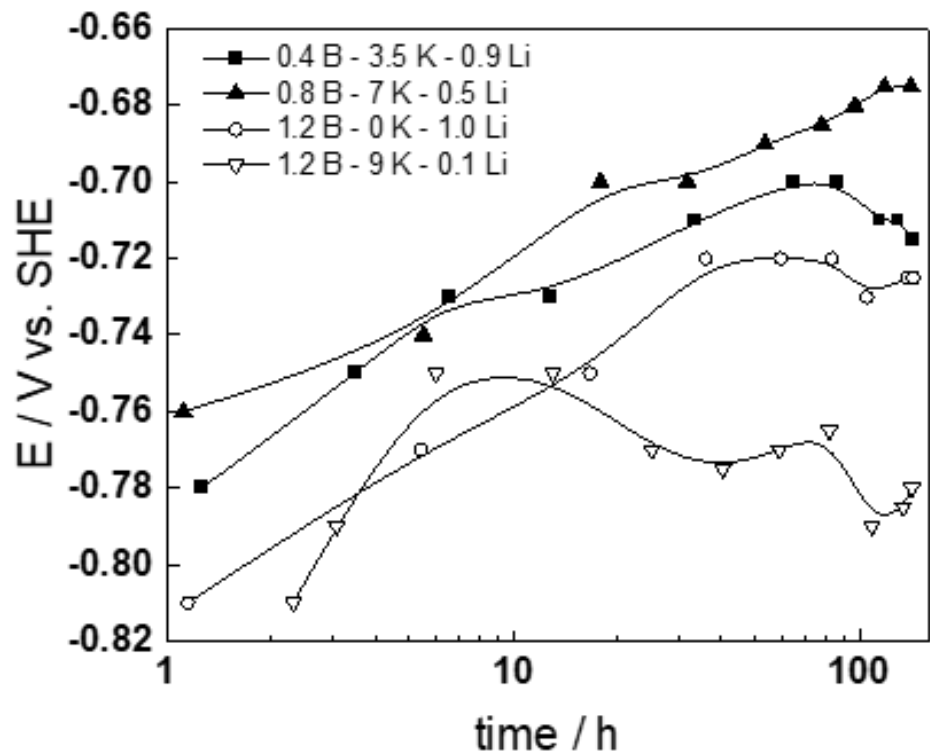
- ▶ In-situ електрохимични измервания на корозията на стомана 316 и никелова сплав 690 в симулиран топлоносител на първи контур на централи тип ВВЕР (0.4-1.2 g/kg B, 3.5-12 mg/kg K) при 300 °C с добавка на 0.1-0.9 mg/kg Li в зависимост от времето и приложения потенциал
- ▶ Химичният състав в дълбочина и дебелината на получените оксиди характеризирани чрез GDOES и XPS
- ▶ In-situ електрохимични измервания на корозионната ерозия на въглеродна стомана 22K в симулиран топлоносител на втори контур
- ▶ Хидродинамични и електрохимични изчисления на нов тип цилиндричен електрод за изследване на корозионната ерозия

▶ Моделни изследвания

- ▶ Теоретично пресмятане на електростатичната компонента на разклинящото налягане в тънък течен филм при постоянен повърхностен потенциал, постоянен повърхностен заряд и постоянен химичен потенциал (т. нар. режим на регулация на заряда)
- ▶ Теоретични пресмятания на мембранното напрежение на тънък течен филм с адсорбирано йонно повърхностно-активно вещество в три режима на изтъняване на филма (постоянен потенциал, заряд и режим на регулация на заряда)
- ▶ Молекулно-динамични симулации на адсорбция на вода, амоняк и етаноламин- компоненти на топлоносителя на втори контур на АЕЦ - върху Fe_3O_4 субстрати



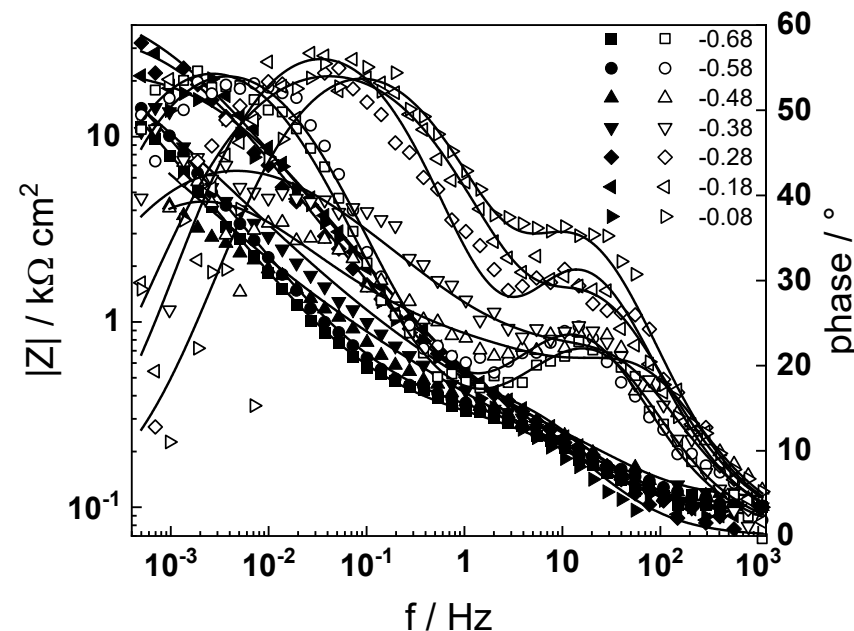
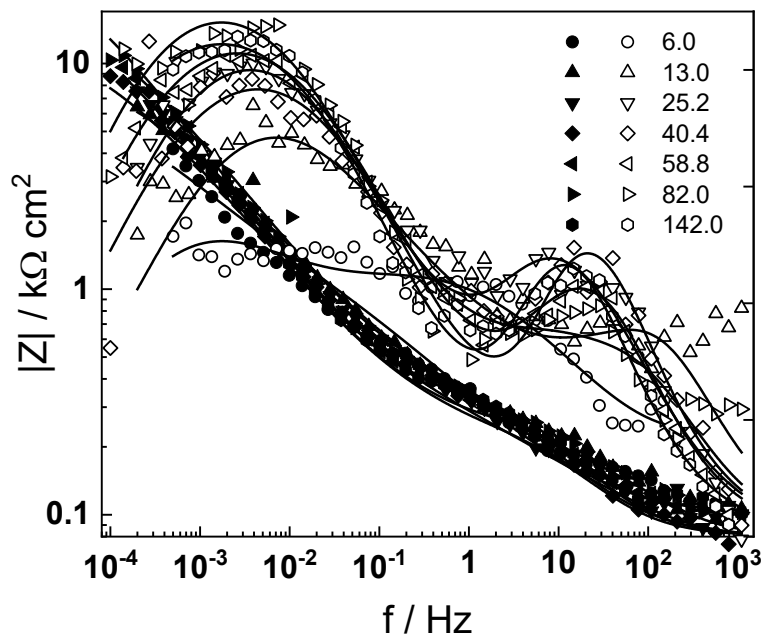
Резултати - корозионен потенциал



- ▶ Корозионният потенциал нараства логаритмично с времето → пасивация, отклонения при начален водно химичен режим (ВХР) на ВВЕР
- ▶ Стойности след 1-седмично окисление, ситуирани в E-pH диаграмата на Fe-Cr-Ni-H₂O при 300 °C / 9 MPa



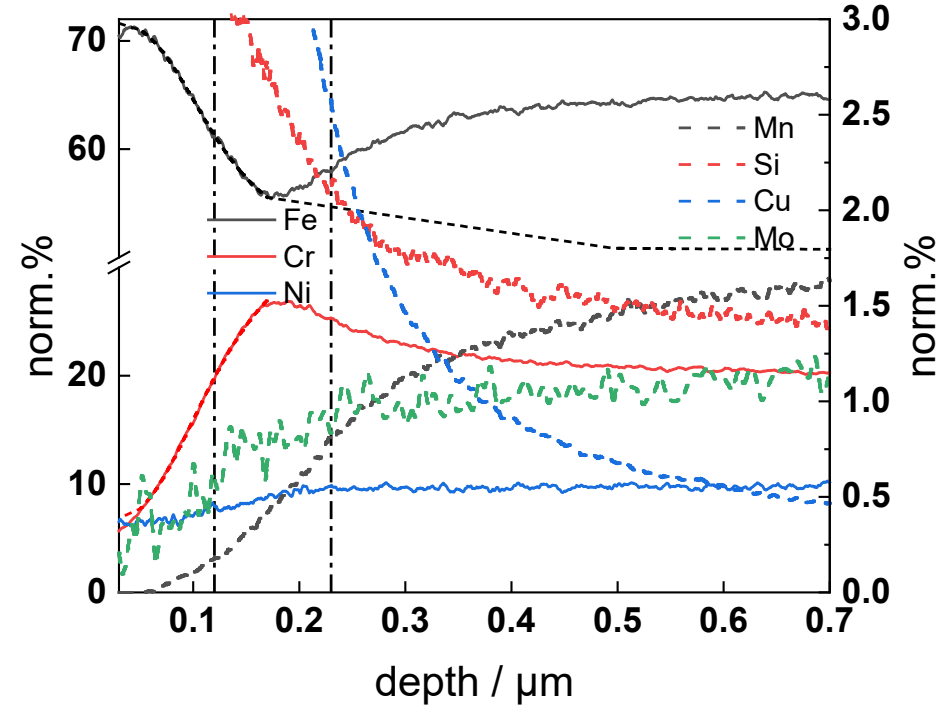
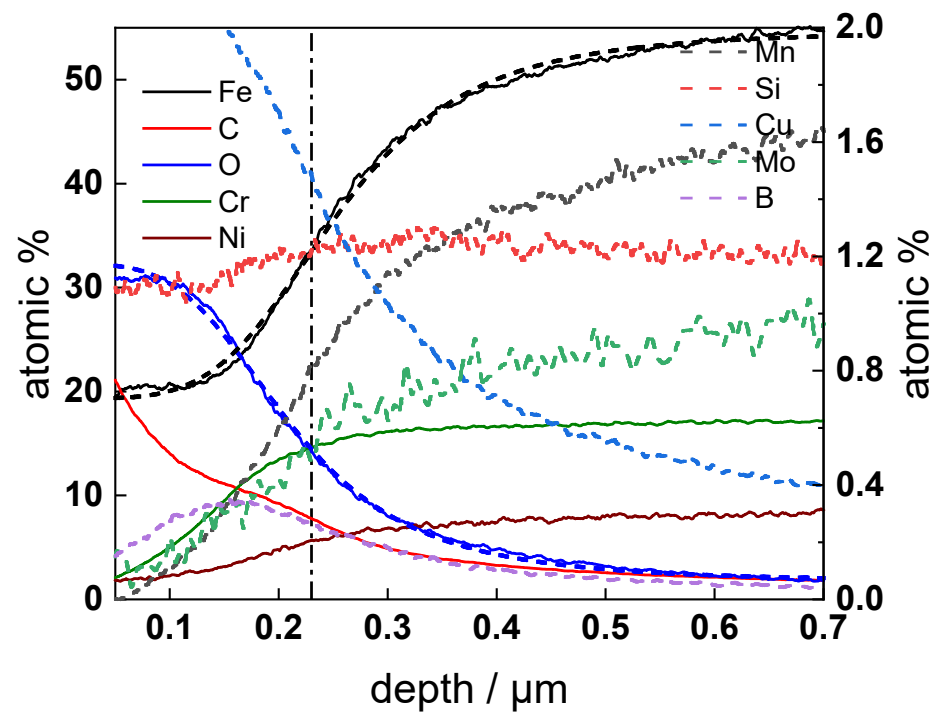
Импедансна спектроскопия - начален ВХР



- ▶ Големината на импеданса при $f \rightarrow 0$ нараства бавно с времето \rightarrow растеж на пасивния оксид
- ▶ Три време константи в спектрите \rightarrow електронни свойства на оксидния слой, пренос на заряд на границата оксид/топлоносител и дифузия-миграция на дефекти през защитния корозионен слой
- ▶ Големината на импеданса при $f \rightarrow 0$ нараства значително при анодни потенциали - вторичният пасивен слой също с добри защитни свойства



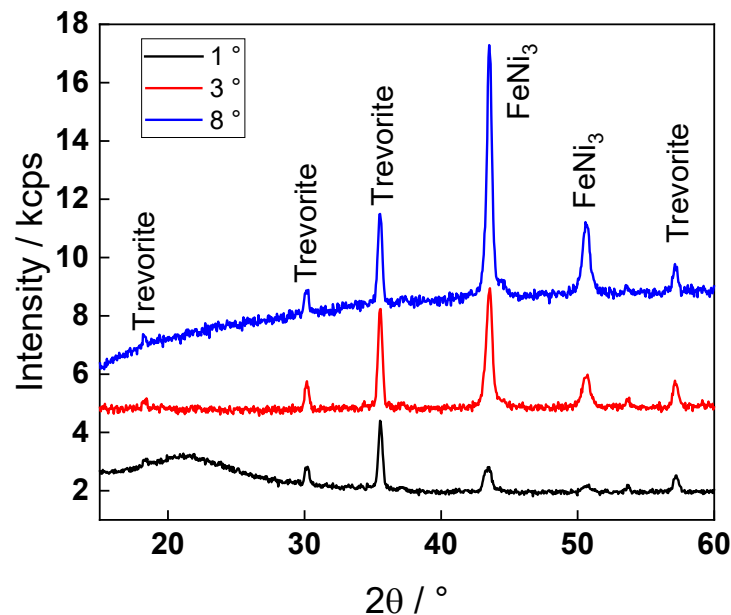
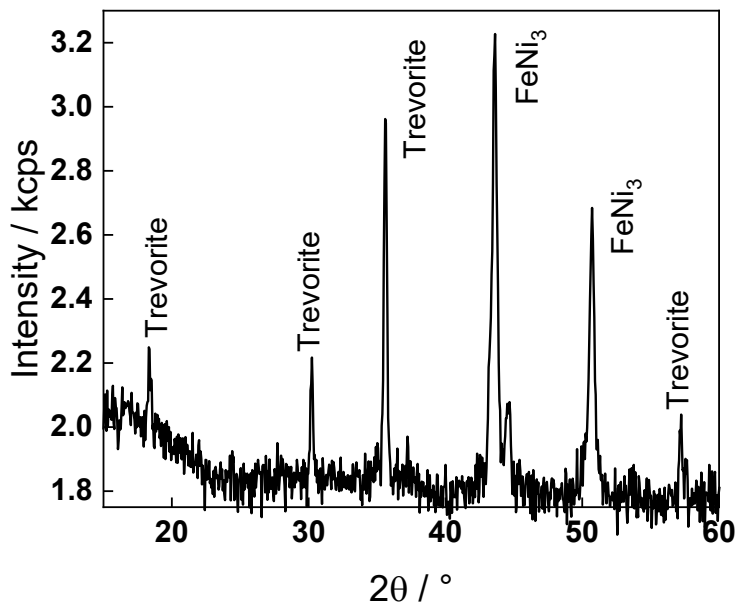
Резултати - състав на оксида, начален ВХР



- ▶ Двуслойна структура в съответствие с общите очаквания за такива оксиди
- ▶ Вътрешен слой, обогатен с Cr, външен слой Fe + Ni и Cr
- ▶ Mo и Mn обеднени в оксида, преференциално окисление и разтваряне
- ▶ В показва максимум между вътрешния и външните слой - реструктуриране
- ▶ К открит във външния слой, труден за количествено определяне поради липса на подходящи стандарти



Фазов състав - рентгенова дифракция под малък ъгъл

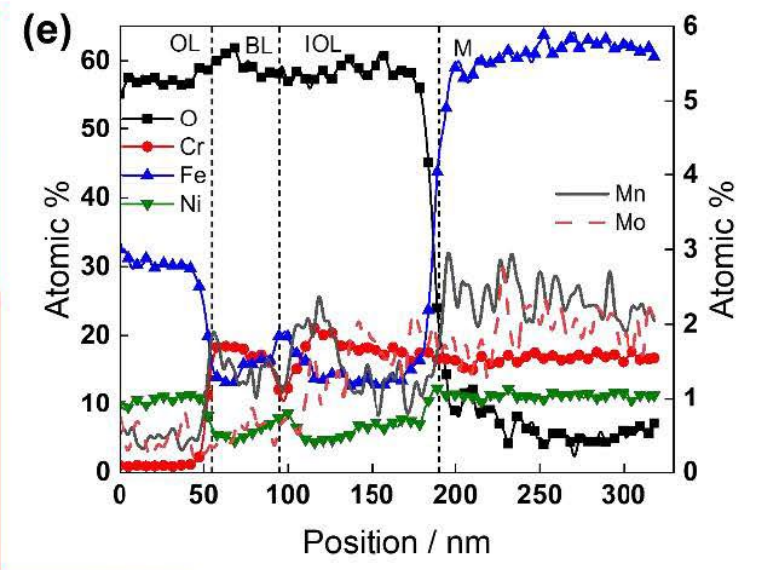
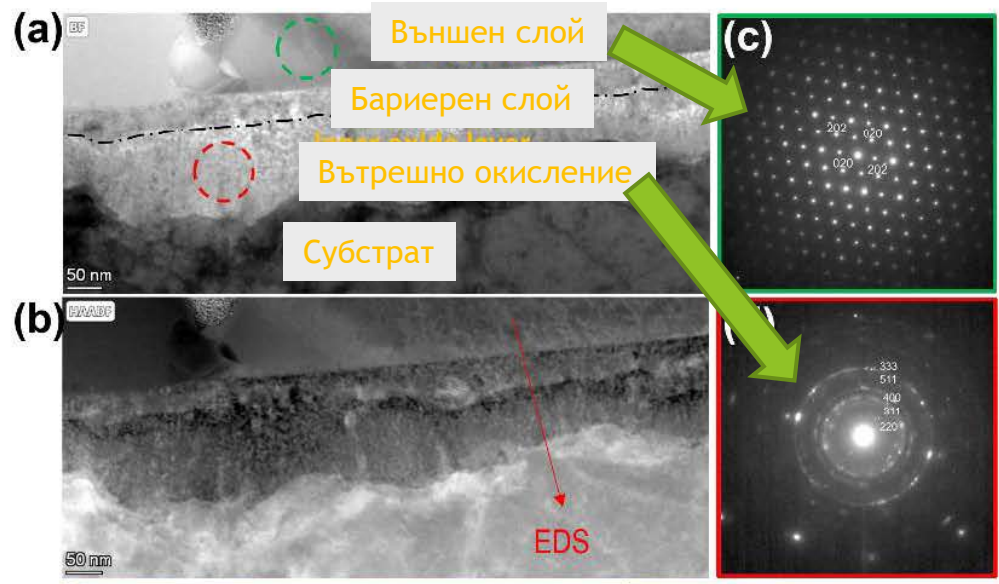


- ▶ Класическата рентгенова дифракция открива две фази - шпинелна фаза - треворит (NiFe_2O_4) и интерметална γ - фаза, тетратенит (FeNi_3)
- ▶ Рентгенова дифракция под малък ъгъл - треворитът повърхностна фаза, докато FeNi_3 се намира в дълбочина
- ▶ Оценените параметри на решетката сочат към различна шпинелна фаза в дълбочина - FeCr_2O_4

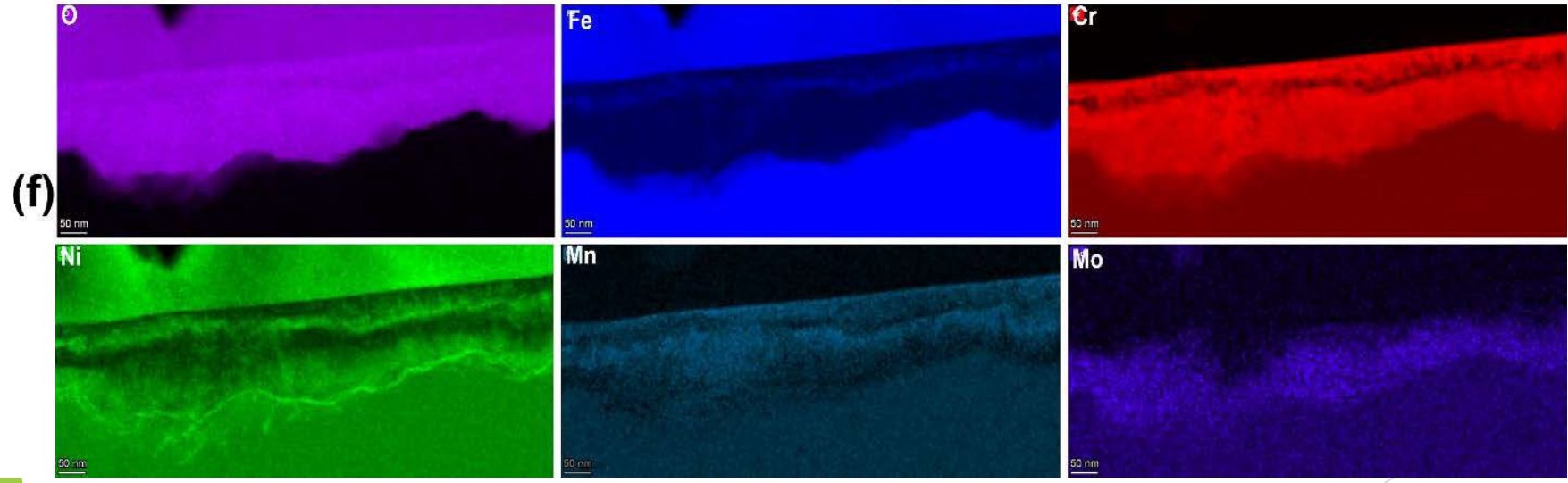
Ъгъл на падане	Параметър на решетката - шпинел	Параметър на решетката - γ фаза	Phase composition
1 °	8.350	3.595	Треворит + γ фаза
3 °	8.377	3.601	Хромит + γ фаза
8 °	8.405	3.610	Хромит + γ фаза
Trevorite NiFe_2O_4	8.3340	FeNi_3 3.564	стандарт
Chromite FeCr_2O_4	8.377-8.390	Fe_3Ni_2 3.5980	стандарт



Детайлно микроскопско характеризиране



Потвърждение на
резултатите от GDOES
и XRD анализи -
треворит и фаза на Лавес C14





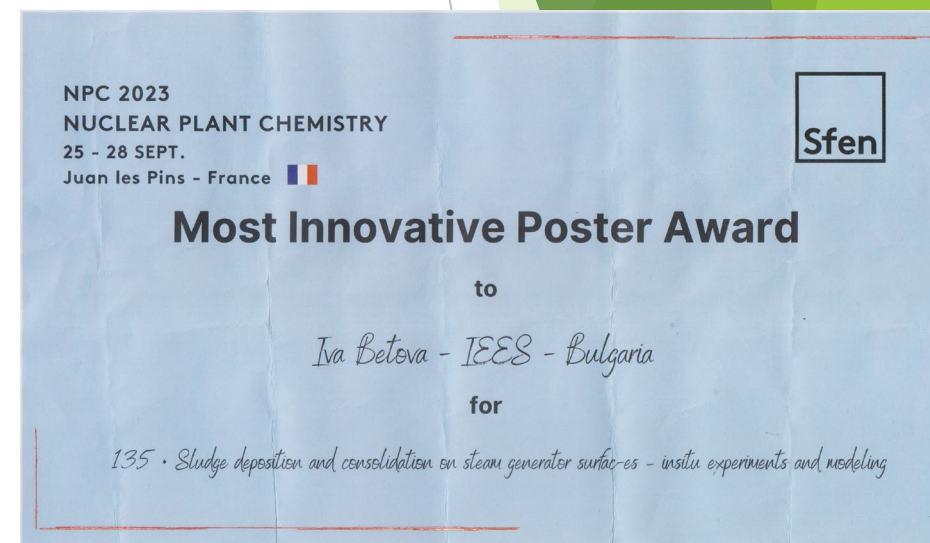
Научни публикации 2023

- ▶ K. Sipilä, T. Ikäläinen, T. Lavonen, T. Saario, C. Huotilainen, I. Betova, M. Bojinov, **Corrosion of Alloy 690 in simulated steam generator chemistry with boiling - effect of chloride and sulfate impurities**, *Electrochim. Acta* 447 (2023) 142129.
- ▶ I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, **Long-term oxidation of zirconium alloy in simulated nuclear reactor primary coolant – experiments and modeling**, *Materials* 16 (2023) 2577.
- ▶ M. Bojinov, T. Ikäläinen, Z. Que, T. Saario, **Effect of sulfide on de-passivation and re-passivation of copper in borate buffer solution**, *Corros. Sci.* 218 (2023) 111201.
- ▶ I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, **Flow-assisted corrosion of carbon steel in simulated nuclear plant steam generator conditions**, *Crystals* 13 (2023) 1115.
- ▶ Y. Ge, L. Chang, M. Bojinov, T. Saario, Z. Que, **Mechanistic understanding of the localized corrosion behavior of laser powder bed fused 316L stainless steel in pressurized water reactor primary water**, *Scripta Mater.* 238 (2024) 115764.
- ▶ M. Bojinov, T. Saario, Y. Ge, L. Chang, Z. Que, **Effect of hydrogen on electrochemical behavior of additively manufactured 316L in pressurized water reactor primary water**, *Corros. Sci.* 224 (2023) 111557.



Презентации на научни конференции 2023

- ▶ Vasil Karastoyanov, Iva Betova, Martin Bojinov, Oxidation of stainless steel in simulated nuclear reactor primary coolant - experiments and modeling, 74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 3-8 Sept. 2023, Lyon, France (устен доклад)
- ▶ Martin Bojinov, Iva Betova, Vasil Karastoyanov, Influence of water chemistry on conduction mechanism of oxide films on stainless steel in simulated primary coolant, Nuclear Plant Chemistry 2023, 25-28 Sept. 2023, Juan-les-Pins, France (устен доклад)
- ▶ Iva Betova, Martin Bojinov, Vasil Karastoyanov, Sludge deposition and consolidation on steam generator surfaces - in-situ experiments and modeling, Nuclear Plant Chemistry 2023, 25-28 Sept. 2023, Juan-les-Pins, France (награда за най-иновативен постер на конференцията)
- ▶ Essi Jappinen, Tiina Ikalainen, Atte Mikkelsen, Klaus Niemelä, Timo Saario, Konsta Sipilä, Iva Betova, Martin Bojinov, Potential oxygen scavenger chemicals in PWR secondary side - a comparative study between hydrazine and four alternative chemicals, Nuclear Plant Chemistry 2023, 25-28 Sept. 2023, Juan-les-Pins, France (устен доклад)
- ▶ Vasil Karastoyanov, Iva Betova, Martin Bojinov, Oxidation of Alloy 690 in simulated nuclear reactor primary coolant - experiments and modeling, 244th Meeting of the Electrochemical Society, Inc., 8-12 Oct. 2023, Gothenburg, Sweden (устен доклад)



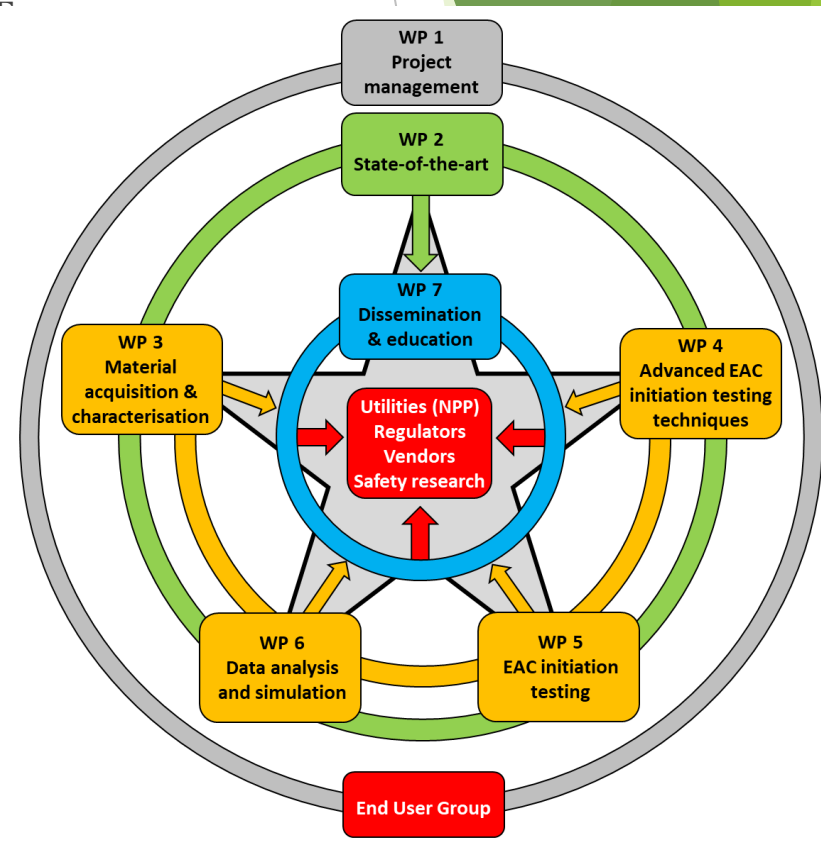
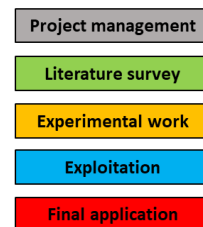


Подготовка на европейски проект

► PREDICTION OF ENVIRONMENTALLY- ASSISTED CRACK INITIATION BEHAVIOR OF MATERIALS PRODUCED BY ADVANCED MANUFACTURING TECHNIQUES FOR THE SAFE LONG-TERM OPERATION OF LIGHT WATER REACTORS (POE)

► Партньори:

- VTT Technical Research Centre of Finland
- Centrum výzkumu Řež
- Zavod za gradbeništvo Slovenije
- Ecole nationale superieure des Mines de Paris
- Kauno technologijos universitetas
- Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
- Electricite de France
- Framatome
- **University of Chemical Technology and Metallurgy**
- L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
- Paul Scherrer Institut
- University of Manchester





НАУЧЕН ЕКИП

Център по водородни технологии, ХТМУ

- ▶ Проф. дхн Мартин Божинов - КИНЕТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ НА КОРОЗИОННИ ПРОЦЕСИ
- ▶ Проф. д-р Ива Бетова - ИЕЕС-БАН - ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ЕКСПЕРИМЕНТИ, МОДЕЛИРАНЕ
- ▶ Гл. ас. д-р Васил Карастоянов - ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ЕКСПЕРИМЕНТИ
- ▶ Гл. ас. д-р Иглика Димитрова - МОДЕЛИРАНЕ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА КОЛОИДНИ СИСТЕМИ
- ▶ Гл. ас. д-р Николета Иванова - МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ И СИМУЛАЦИЯ
- ▶ Маг. инж. Йоана Пенкова -ИЕЕС, докторант (от 2024) - ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ЕКСПЕРИМЕНТИ