



Финансирано от
Европейския съюз
NextGenerationEU



BiOrgaMST
Биоактивни органични и неорганични
авангардни материали и чисти технологии



МИНИСТЕРСТВО
НА ОБРАЗОВАНИЕТО
И НАУКАТА

НГ 4 Чисти технологии за удължаване жизнения цикъл на енергийни системи

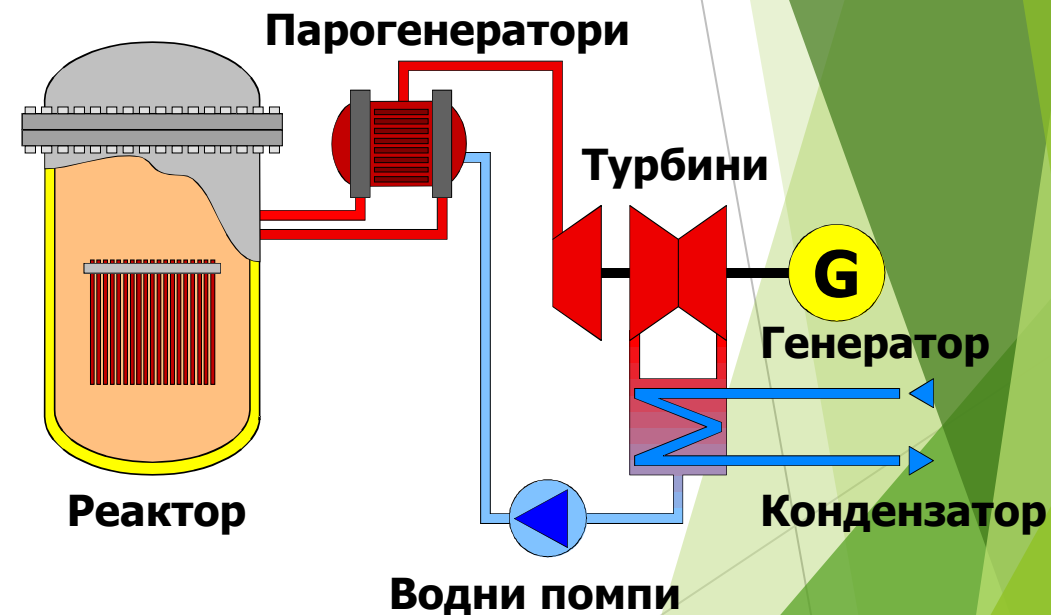
Мартин Божинов

Център по водородни технологии
Химико-технологичен и металургичен университет



НГ 4 Научно-изследователска програма

- ▶ Допълване и разширяване фундаменталните изследвания относно удължаването на срока на експлоатация (до 80 години!), безопасността и надеждността на ядрените реактори от III поколение → директива на Европейската комисия за ядрена безопасност
- ▶ Основната цел на изследванията → да се разработят детерминистични прогнозни модели на обща и локална корозия и корозионно-механично разрушаване на вътрекорпусните материали в ядрени реактори
- ▶ В областта на паро-генераторите за енергийни системи → ново поколение детерминистични модели на корозионна ерозия и шламо-образуване
- ▶ Параметризиране, валидиране и верифициране на моделите → лабораторни експерименти в условия, максимално близки до експлоатационните + оперативни данни от АЕЦ





НАУЧЕН ЕКИП

Център по водородни технологии, ХТМУ

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

Международно сътрудничество

- ▶ VTT Ltd, Finland: Dr. Timo Saario (Corrosion and Materials), MSc Konsta Sipilä (Metallic Materials), Dr. Zaiqing Que (Physical Metallurgy), Dr. Sneha Goel (Production Technology), Dr. Aki Toivonen (Mechanical Engineering)
- ▶ Prof. Litao Chang (Shanghai Institute of Applied Physics, China)
- ▶ Dr. Iwan Grech (Rolls Royce SMR, UK)



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

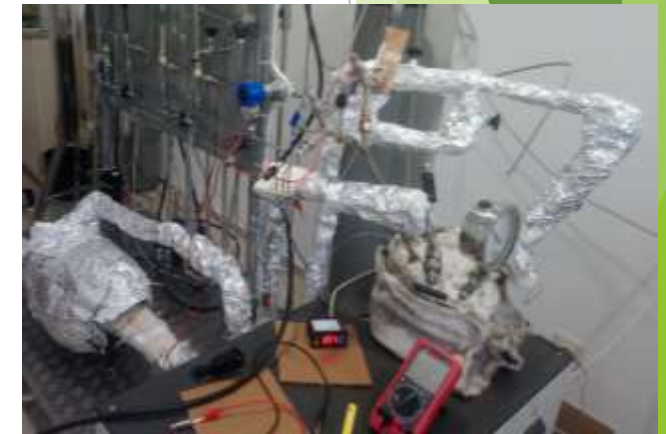
- ▶ ${}^7\text{LiOH}$ използван в реактори с вода под налягане (PWR), за да осигури алкални условия в топлоносителя на първи контур → дефицит на литий в световен мащаб
- ▶ Изследванията на алтернативи за топлоносителя на първи контур → KOH, използван в източния тип PWR (водно-водни енергийни реактори, ВВЕР) → обещаващ кандидат
- ▶ Изследвания в помощ на няколко изследователски програми, които се провеждат както в САЩ (EPRI), така и в Европа (Framatome France)
- ▶ Изследвания на съвместимостта на адитивно произведени (3D-принтирани) материали (аустенитни неръждаеми стомани) с топлоносителя на първи контур на ядрени централи - съвместни изследвания с VTT Ltd (Финландия)





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 магнетитни 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
- Разработване на алтернативи на хидразина като уловители на кислород в парогенераторите – съвместна програма с VTT Ltd, Финландия (2016-2024)





Резултати 2023

▶ Експериментални изследвания

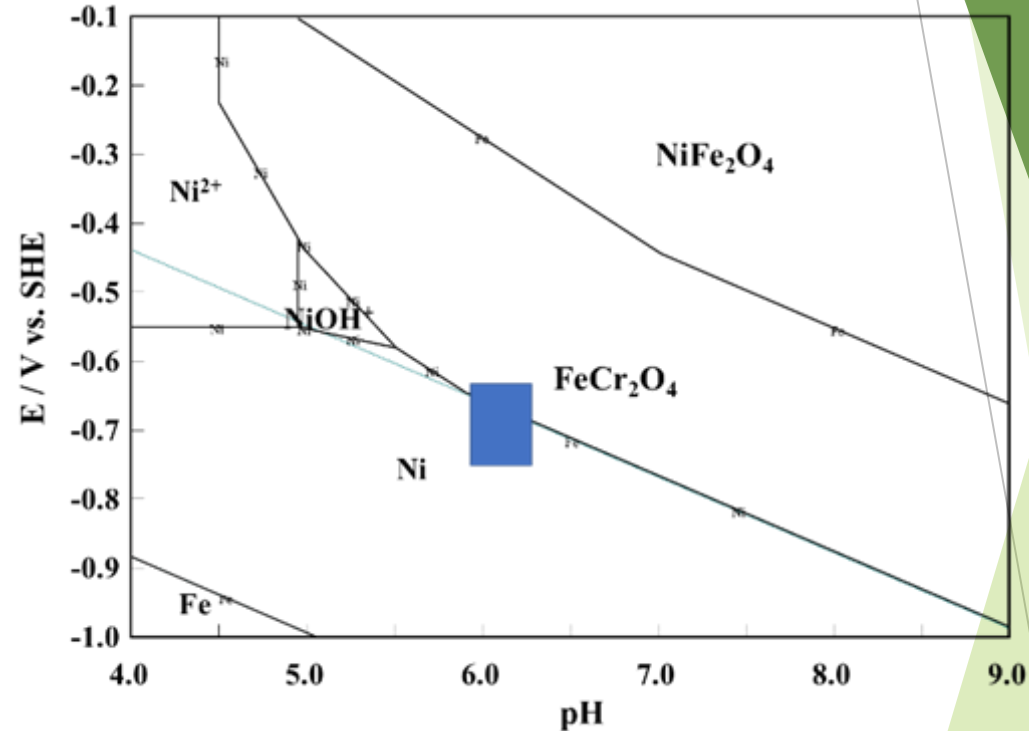
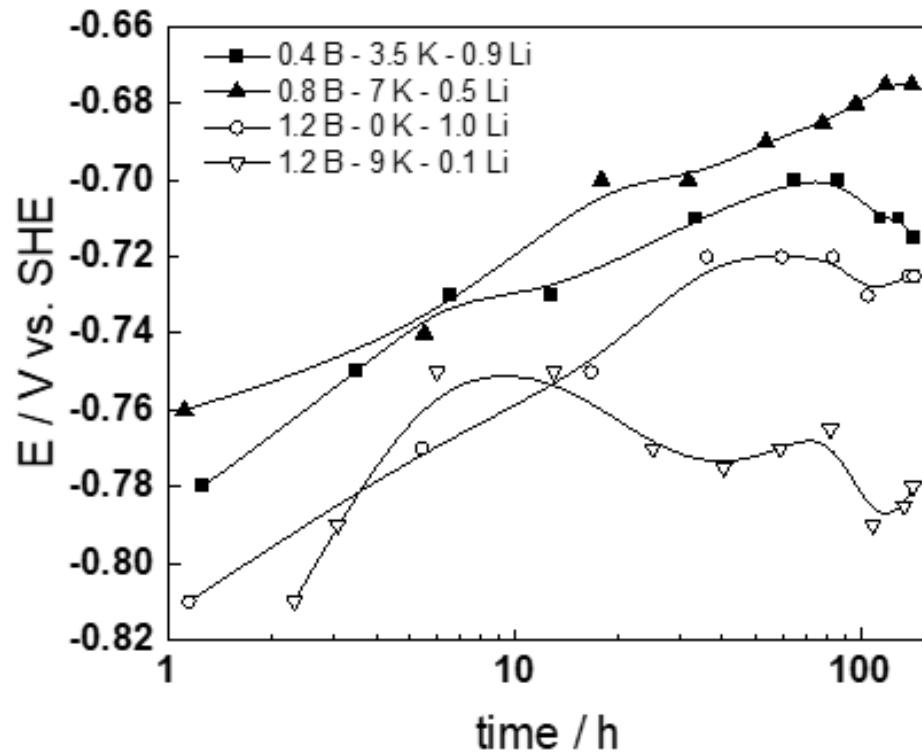
- ▶ Завършени in-situ електрохимични измервания на стомана 316 и никелова сплав 690 в симулиран топлоносител на първи контур на ядрени централи тип ВВЕР
- ▶ Оценени дебелината и елементният състав в дълбочина чрез GDOES и XPS
- ▶ In-situ електрохимични измервания на корозионната ерозия на аустенитна стомана 316 и въглеродна стомана 22К в симулирани топлоносители на втори контур

▶ Моделни изследвания

- ▶ Хидродинамични, термодинамични и електрохимични изчисления на нов тип цилиндричен електрод за изследване на корозионната ерозия
- ▶ Молекулно-динамични симулации на адсорбция на вода и амоняк - компоненти на топлоносителя на втори контур на АЕЦ - върху Fe_3O_4 субстрати
- ▶ Теоретично пресмятане на мембранното напрежение на тънък течен филм с адсорбирани йони в три режима на изтъняване (постоянен потенциал, заряд и регулация на заряда) - връзка със стабилността на колоидните частици в близост до стената на парогенератора



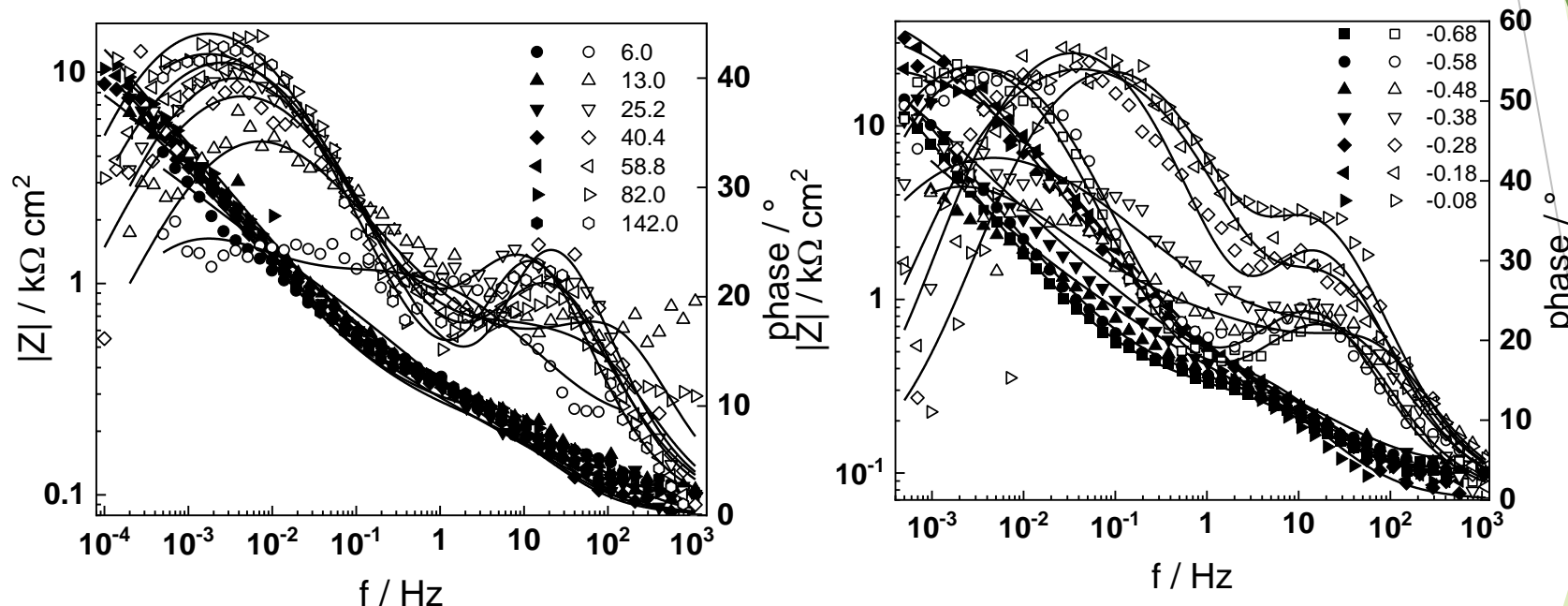
316L - корозионен потенциал/време



- ▶ Корозионният потенциал нараства логаритмично с времето, което показва пасивация, колебания наблюдавани при начален ВВЕР ВХР
- ▶ Стойности след 1-седмично окисление разположени в E-pH диаграмата на Fe-Cr-Ni-H₂O при 300 °C / 9 MPa → FeCr₂O₄ + Ni

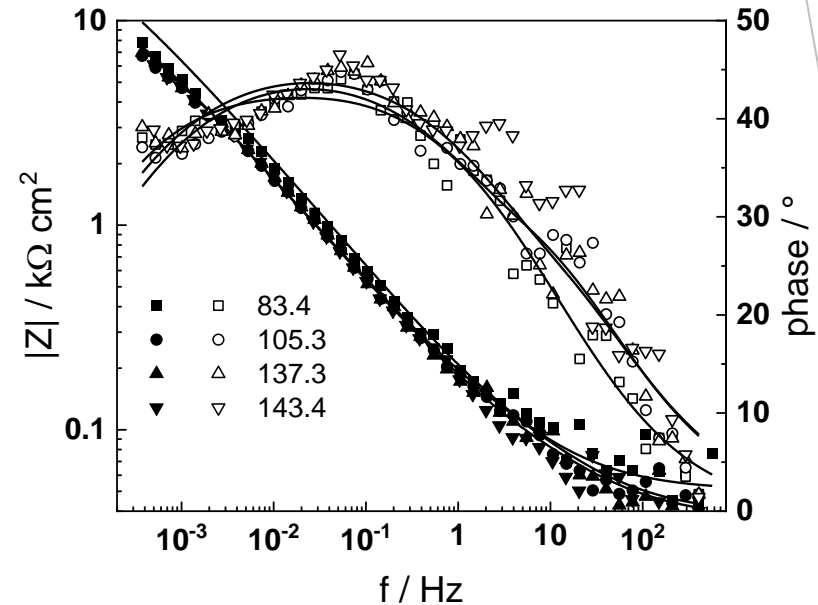
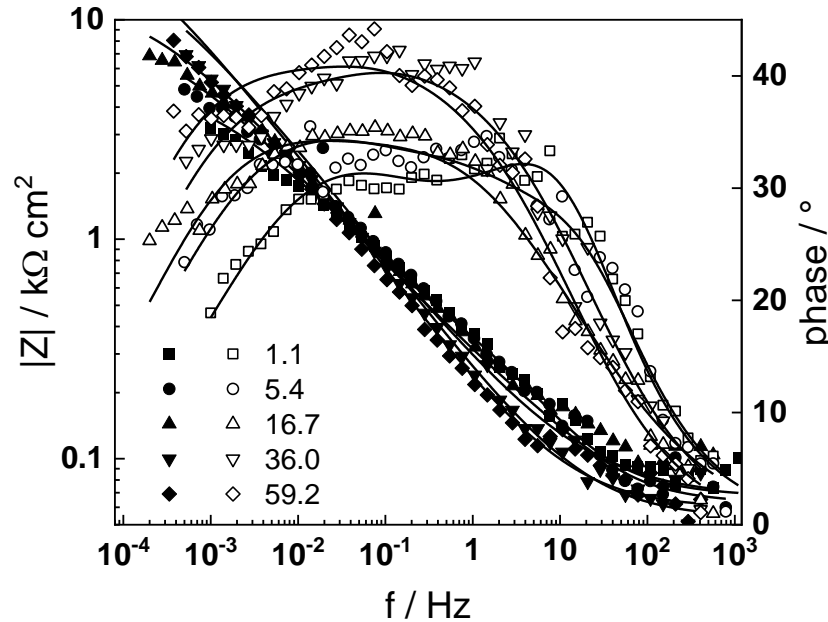


316L - EIS - начален ВВЕР ВХР



- ▶ Големината на импеданса при $f \rightarrow 0$ се увеличава бавно с времето, което показва растеж на пасивния оксид
- ▶ Три време-константи в спектрите \rightarrow електронни свойства на бариерния подслой, пренос на заряд на границата оксид/охлаждаща течност и дифузия-миграция на дефекти през бариерния оксид

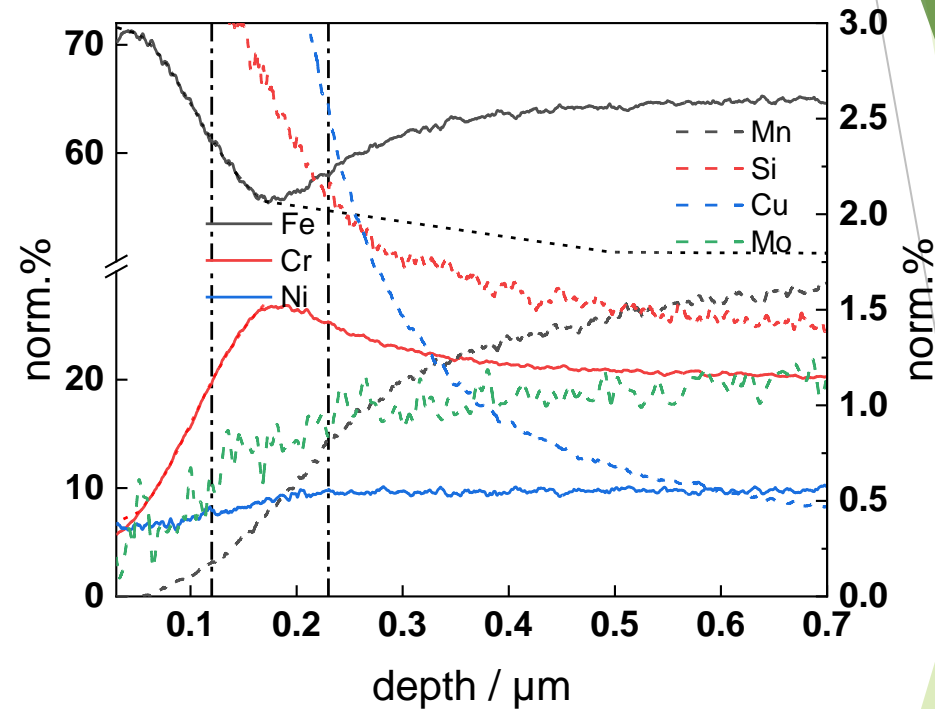
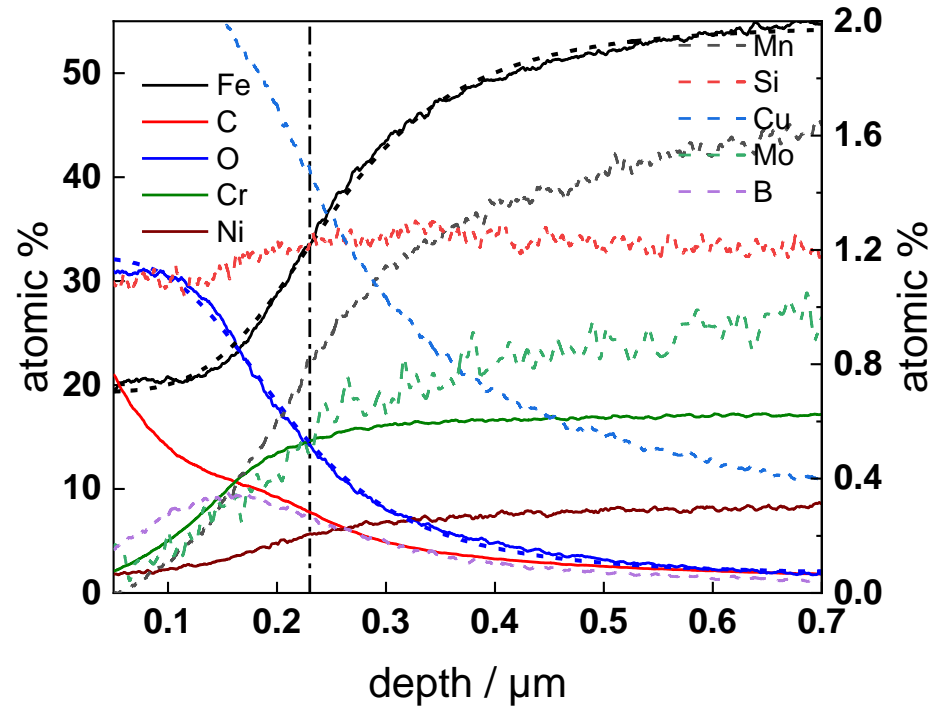
316L - EIS - номинален PWR ВХР



- ▶ Еволюцията на импеданса още по-бавна, $|Z|(f \rightarrow 0)$ по-ниски от тези при начален ВВЕР ВХР \rightarrow по-високи скорости на окисление и корозия
- ▶ Врем-константата, съответстваща на електронните свойства на слоя, се измества към по-ниски честоти - по-дефектен слой



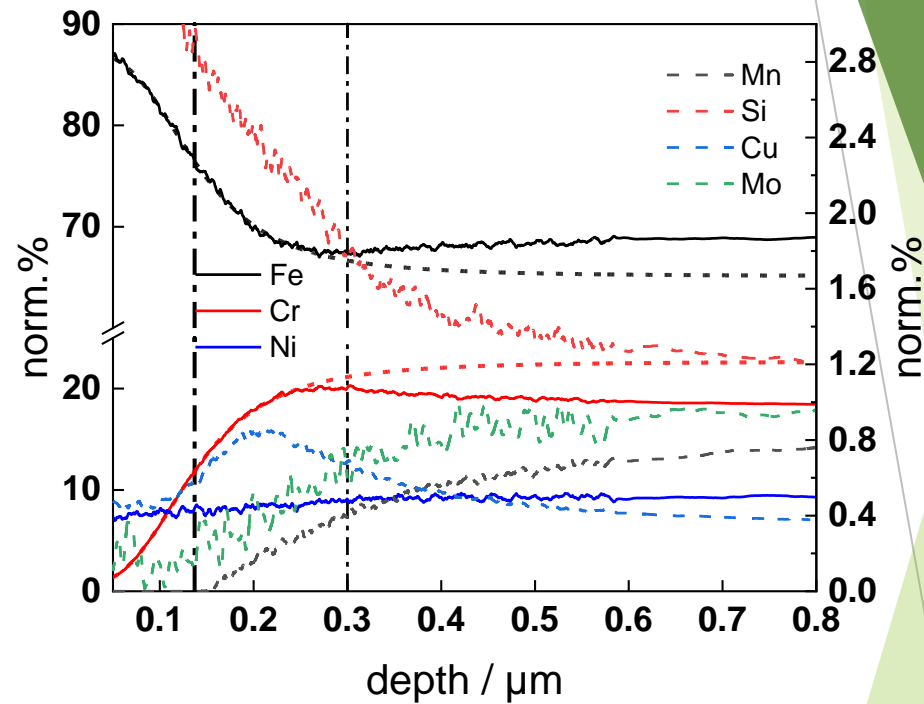
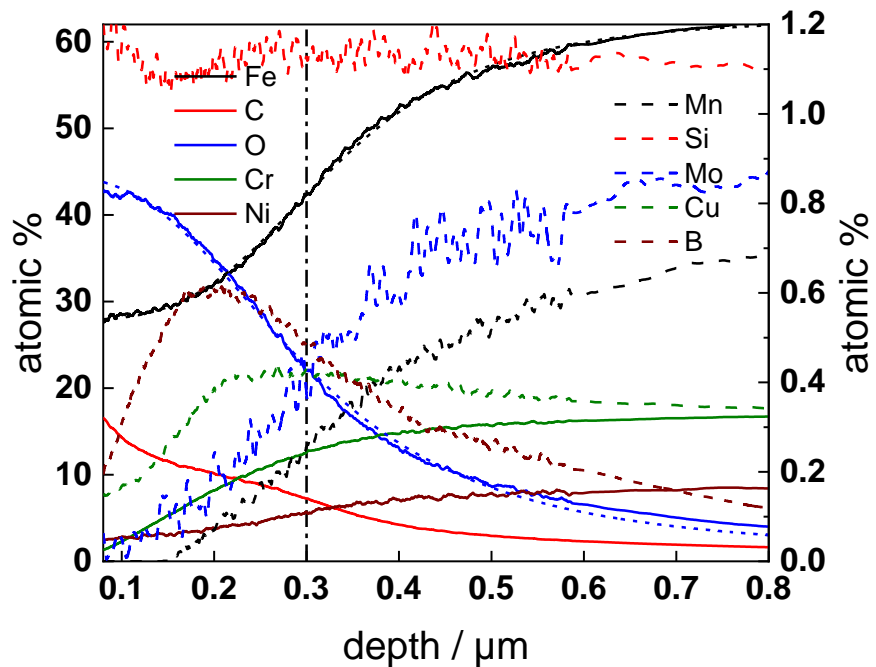
Дебелина и състав на оксида, начален ВВЕР ВХР



- ▶ Двуслойна структура, открита в съответствие с общите очаквания за такива оксиди
- ▶ Вътрешен слой, обогатен с Cr, външен слой \rightarrow предимно Fe с известно количество Ni и Cr
- ▶ Mo и Mn обеднени в оксида, преференциално окисление и разтваряне
- ▶ B \rightarrow максимум между вътрешния и външния слоеве
- ▶ K открит във външния слой, труден за количествено определяне \rightarrow липса на подходящи стандарти



Дебелина и състав на оксида, номинален PWR VXR

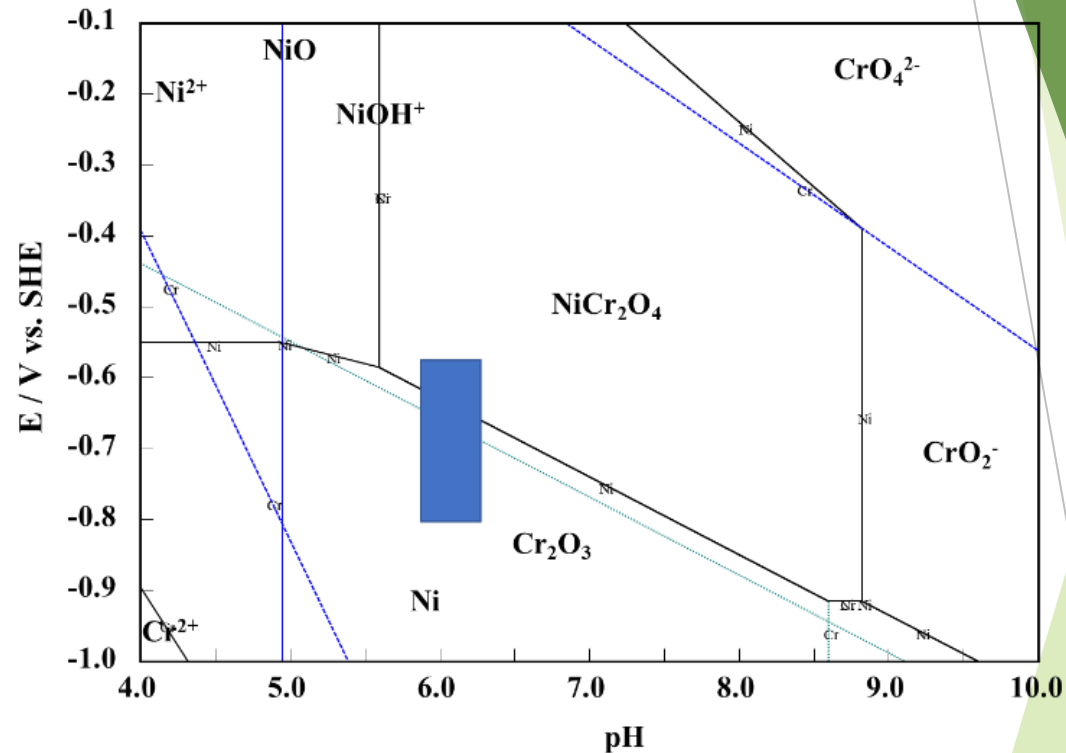
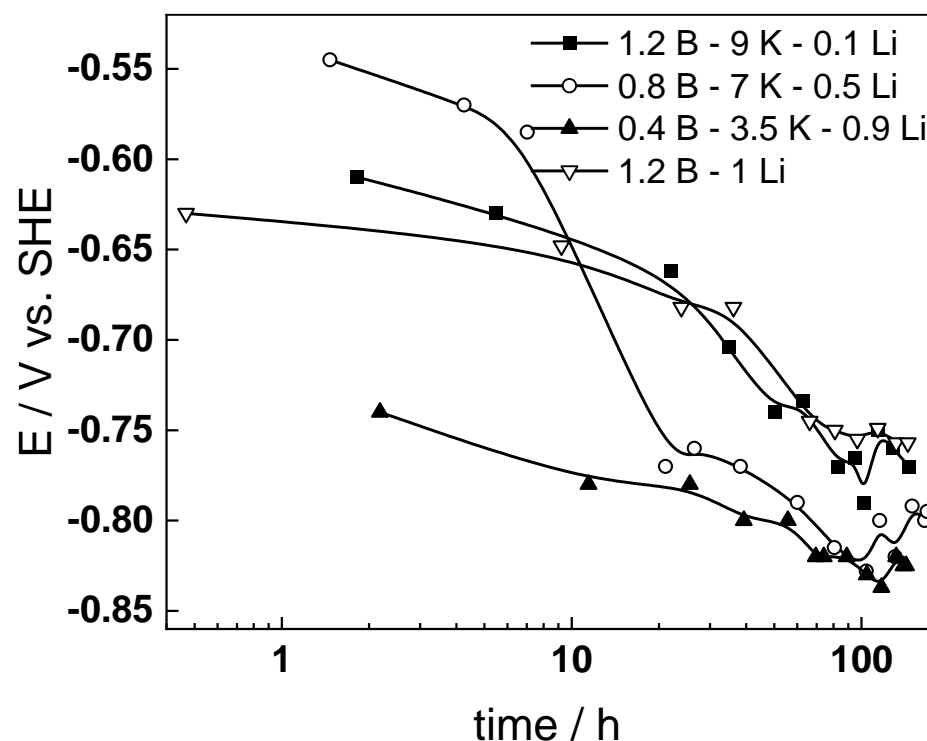


- ▶ Дебелината сравнима с тази при VXR в края на ВВЕР кампания
- ▶ В обогатяване аналогично на ВВЕР, Cr обогатяване по-слабо изразено, отколкото във ВВЕР режимите

VXR	Външен слой / nm	Вътрешен слой / nm
ВВЕР, начален	70	110
ВВЕР, среден	65	165
ВВЕР, краен	66	154
PWR, номинален	54	166



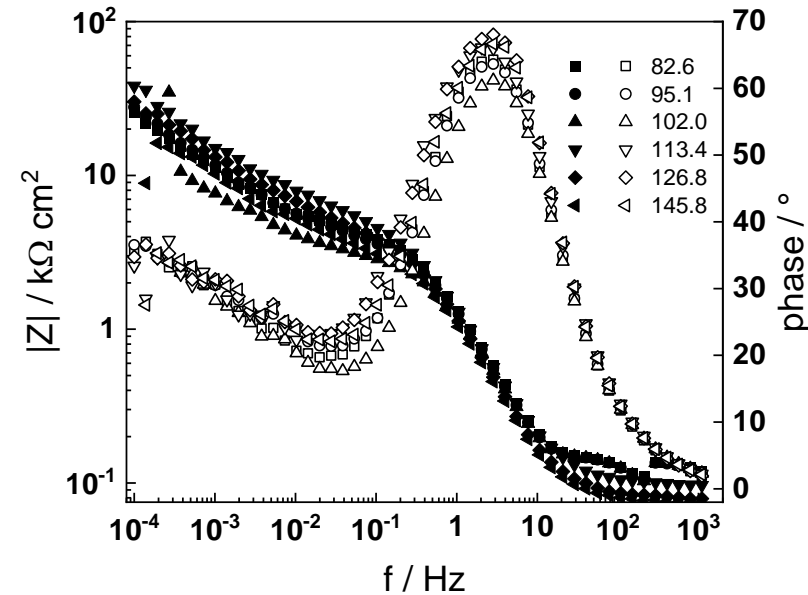
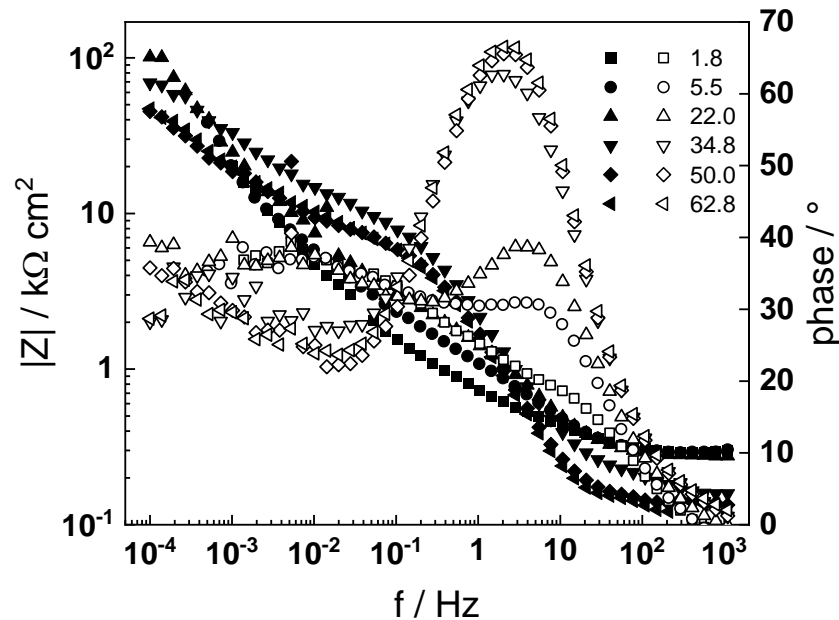
Сплав 690 - корозионен потенциал-време



- ▶ Корозионният потенциал намалява логаритмично с времето → трансформация на електрополирания слой в корозионен филм
- ▶ Стойности след 1-седмично окисление разположени в E-pH диаграмата на Ni-Cr-H₂O при 300 °C / 9 MPa - NiCr₂O₄ + Cr₂O₃



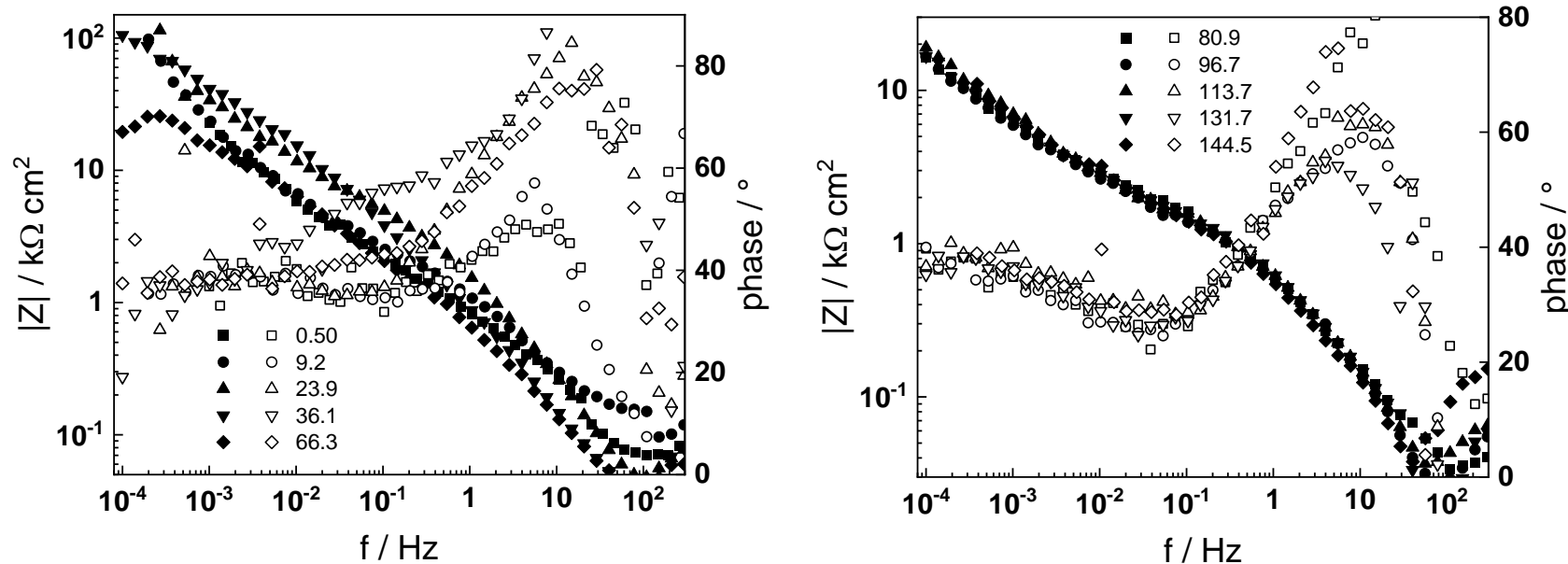
Сплав 690 - EIS - Начален ВВЕР ВХР



- ▶ Големината на импеданса при $f \rightarrow 0$ - първо намалява, след това се нараства бавно с времето, което показва трансформация на слоя от предварителната обработка в пасивен оксид
- ▶ Четири време-константи в спектрите \rightarrow електронни свойства на бариерния подслой, двустепенен пренос на заряд на границата оксид/топлоносител и дифузия-миграция на дефекти през бариерния оксид



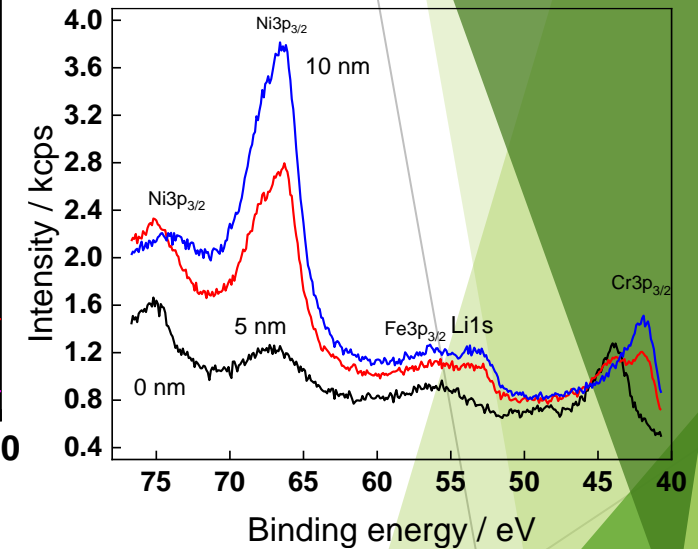
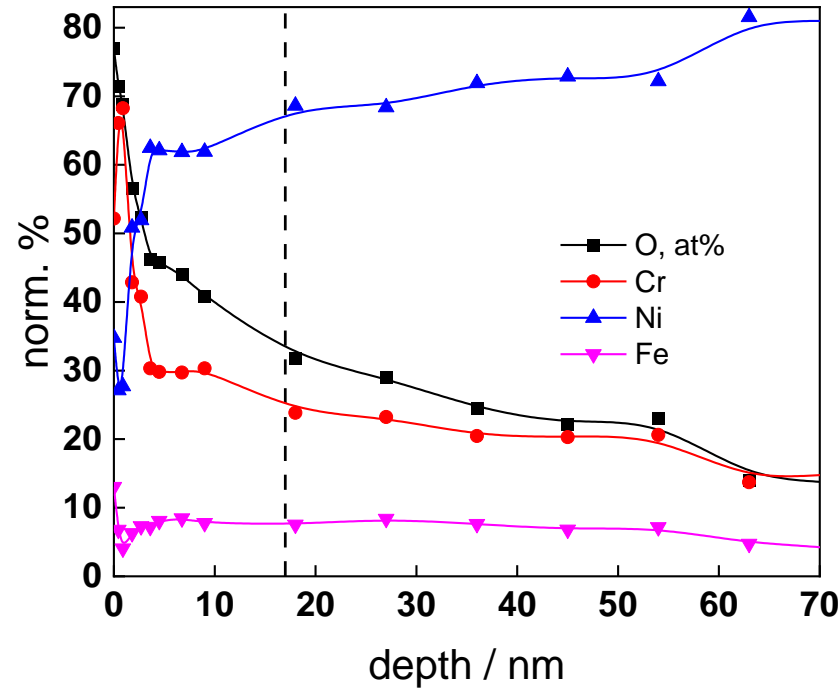
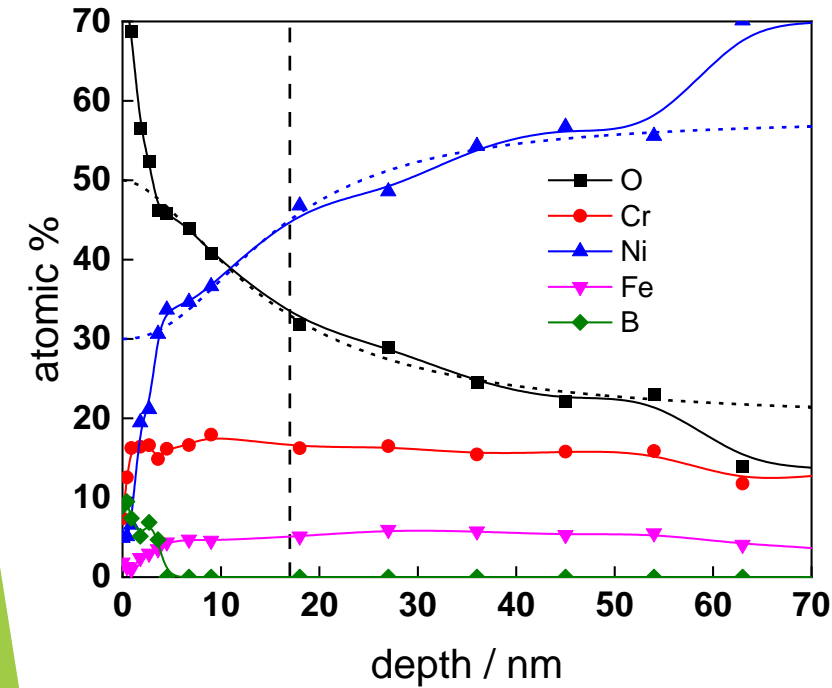
690 - EIS - номинален PWR ВХР



- ▶ Еволюцията на импеданса също по-бавна от тази в начален ВХР на ВВЕР, $|Z|f \rightarrow 0$ малко по-ниски от тези във ВВЕР - по-високи скорости на окисление и корозия
- ▶ ВХР няма ефект върху броя и честотното разпределение на времевите константи
- ▶ Ефект на анодната поляризация върху EIS отговора много по-малък, отколкото при ВВЕР - почти никакво увеличение на $|Z|f \rightarrow 0$ с потенциал - корелира с по-високите плътности на тока измерена в тази среда



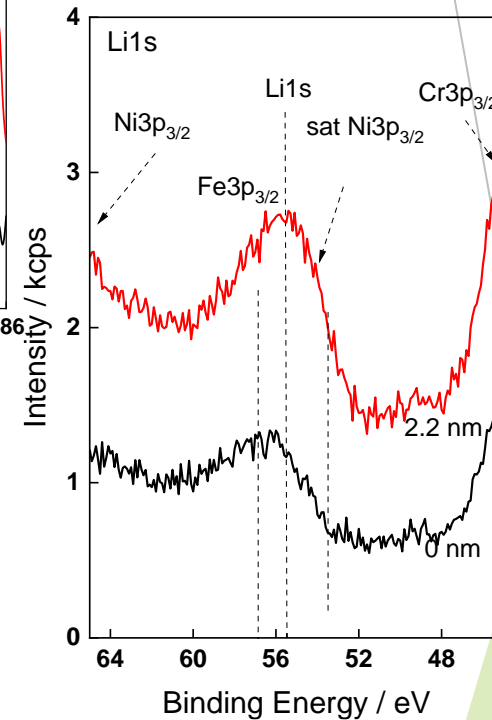
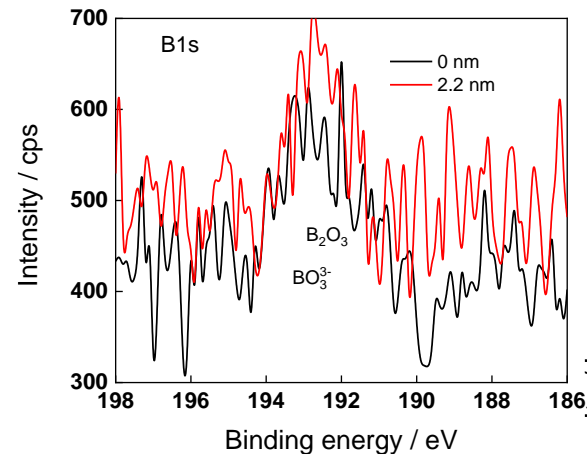
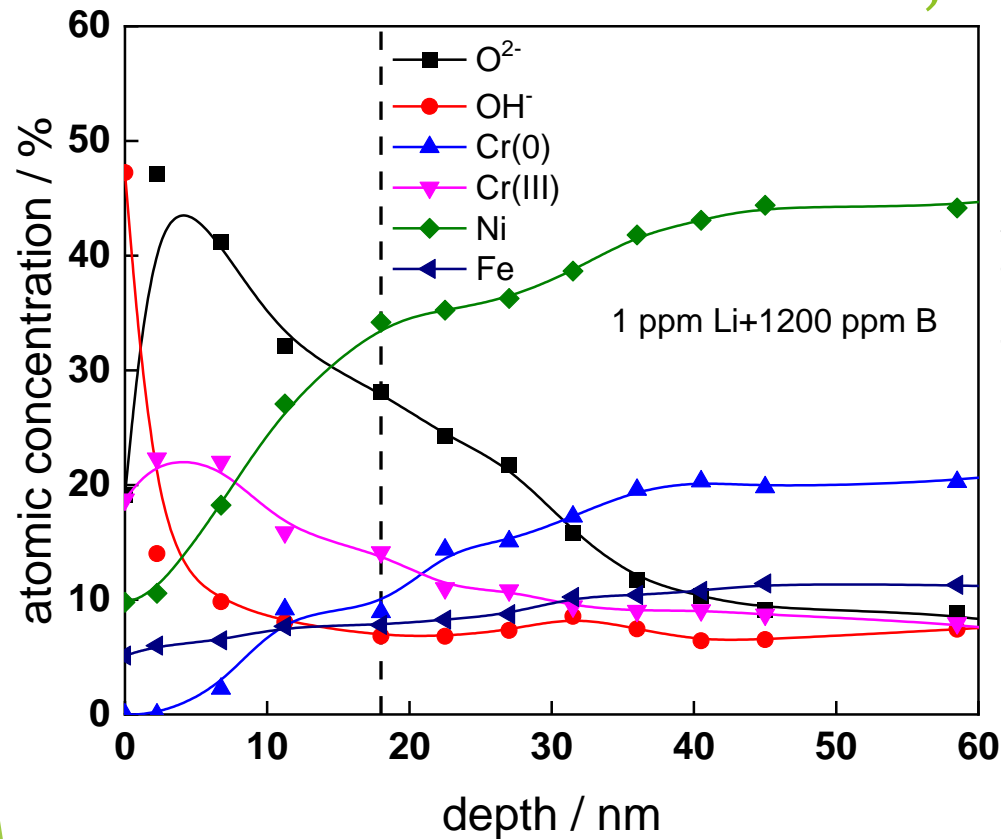
690 - химичен състав на слоя, начален ВВЕР ВХР



- ▶ Двуслойната структура не присъства → малка дебелина на слоя (по-малко от 20 nm)
- ▶ Оксид, леко обогатен с Cr, изчерпване на Cr под оксида
- ▶ В се открива на повърхността и във външната част на слоя
- ▶ Li е трудно да се определи количествено поради припокриване с линии на други елементи



690 - състав на слоя, номинален PWR ВХР

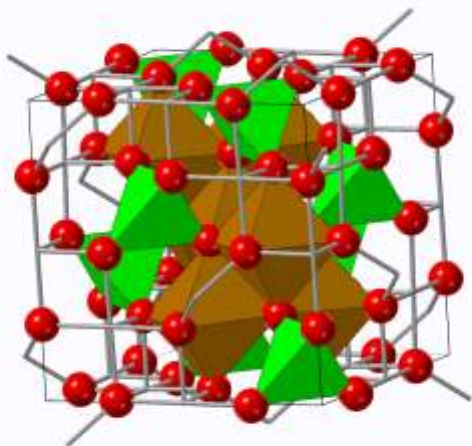


- ▶ Дебелина на оксида, сравнима с тази във ВВР в края на кампанията
- ▶ В присъства само близо до повърхността, Cr обогатяване малко по-голямо, отколкото в ВВЕР ВХР
- ▶ Li отново е трудно да се определи количествено



Моделни изследвания

Магнетит (Fe_3O_4)



общо 56 атома с дължина на страната 8.44 Å
16 атома Fe^{3+}
8 атома Fe^{2+}
32 атома O^{2-}

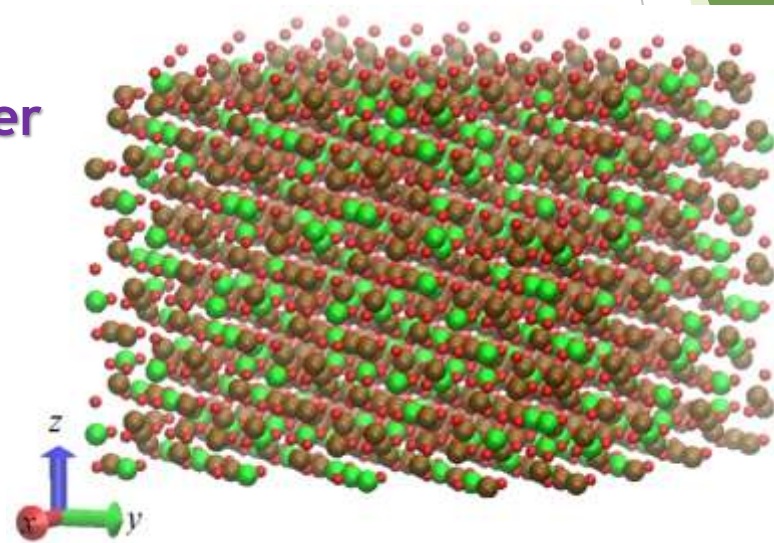
Atom type	$\epsilon_i / \text{kcal mol}^{-1}$	$\sigma_i / \text{Å}$	q / e
Fe^{2+}	$9.0298 \cdot 10^{-7}$	4.90620	1.050
Fe^{3+}	$9.0298 \cdot 10^{-7}$	4.90620	1.575
O	0.1554	3.16554	-1.050



CrystalMaker

Нано слой от магнетит Fe_3O_4

48 звена; общо 2632 атома
x и y - 3.39 nm; z - 2.50 nm

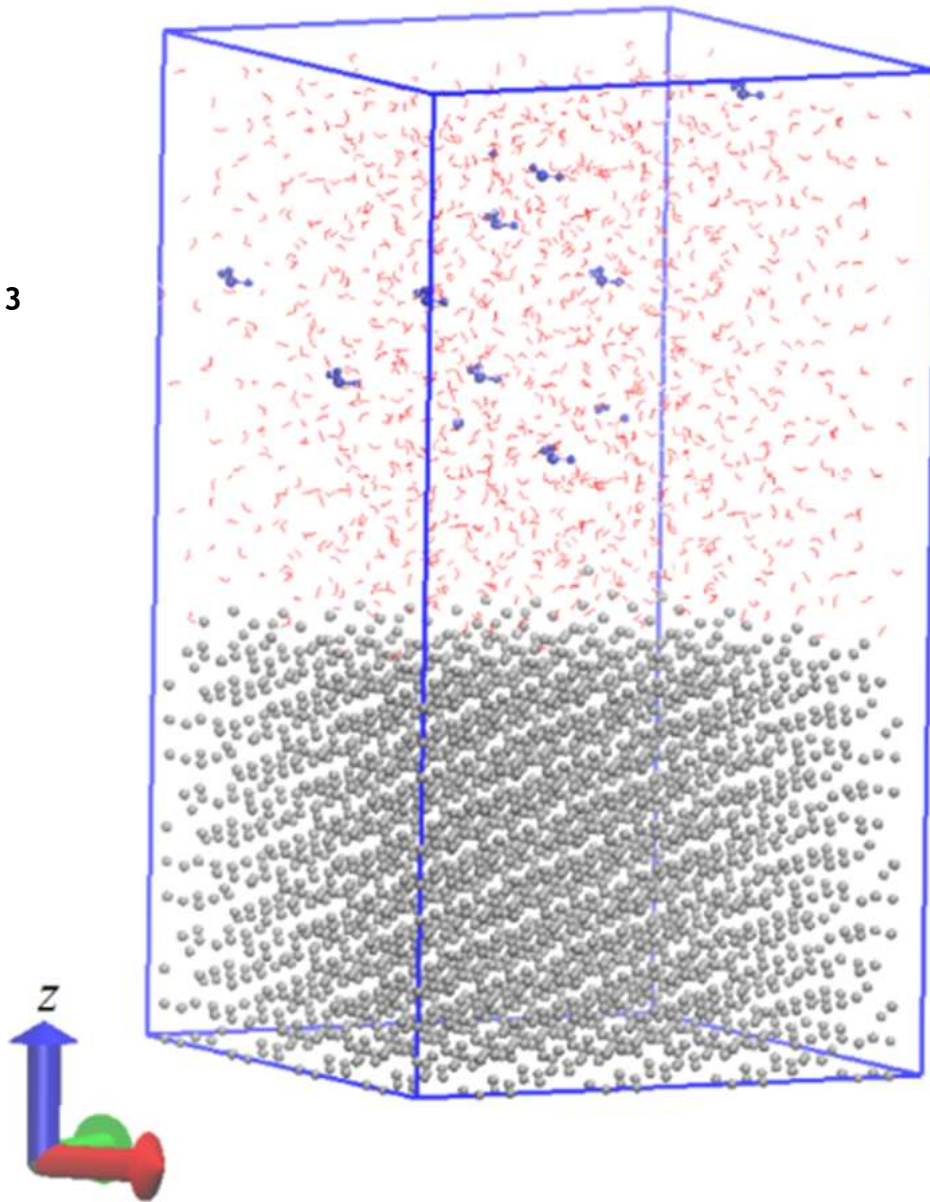


разделянето на катионите е в
октаедрични и тетраедрични позиции

частичните заряди се преразпределят еднакво за
цялата система



NH_3



NH_3 и N_2H_4
концентрация $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

молекули H_2O в системата

амоняк - 1218, хидразин - 1221

над 6000 атома

Сиово поле: Clay FF; воден модел: TIP_{3P}

NPT:

V-rescale T= 298 K P=1 bar Berendsen

Cut-off:

PME - 1.2/1.4 nm; vdW - 1.2/1.4 nm

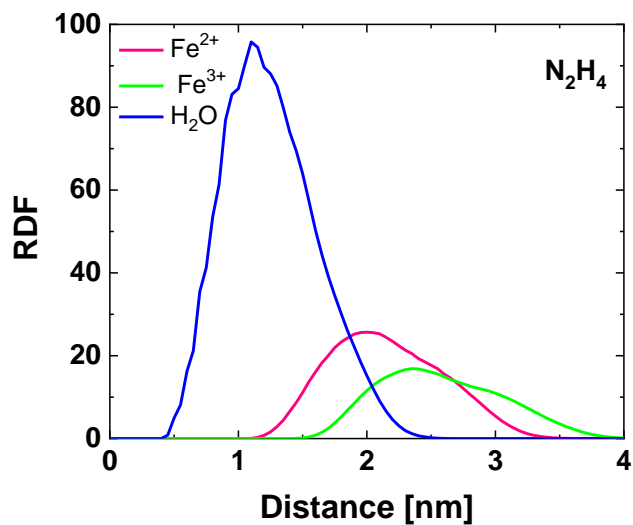
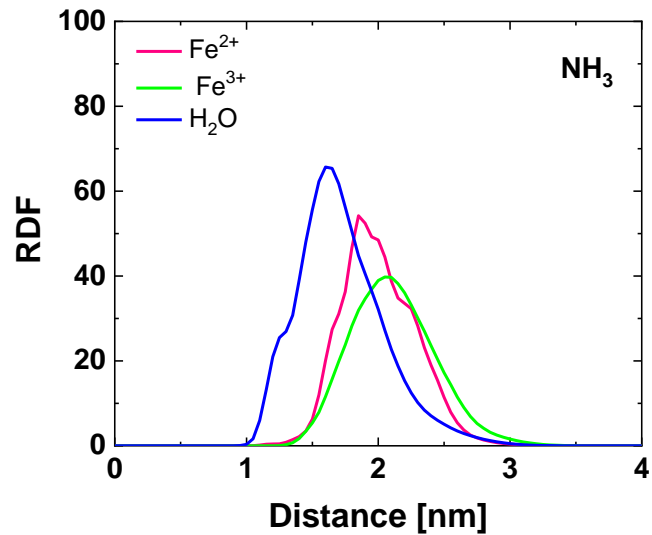
$\Delta t = 1 \text{ fs}$

траектория: 100 ns

LAMMPS, VMD 1.9.4a

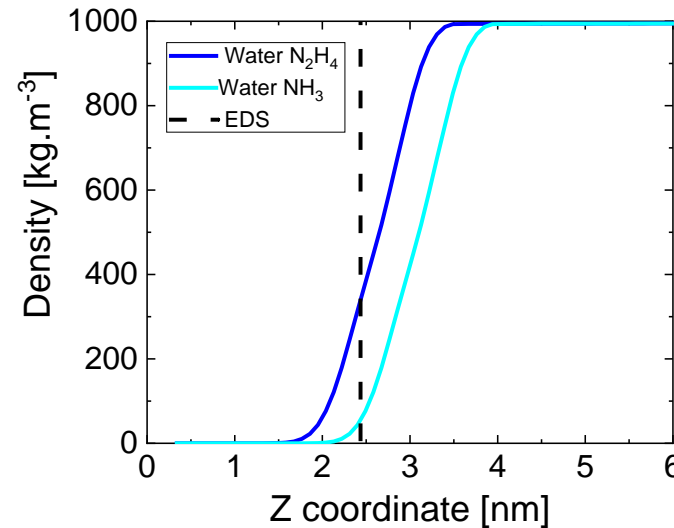


RDF на системта магнетит Fe_3O_4 , водна фаза и молекули на NH_3 и N_2H_4 .



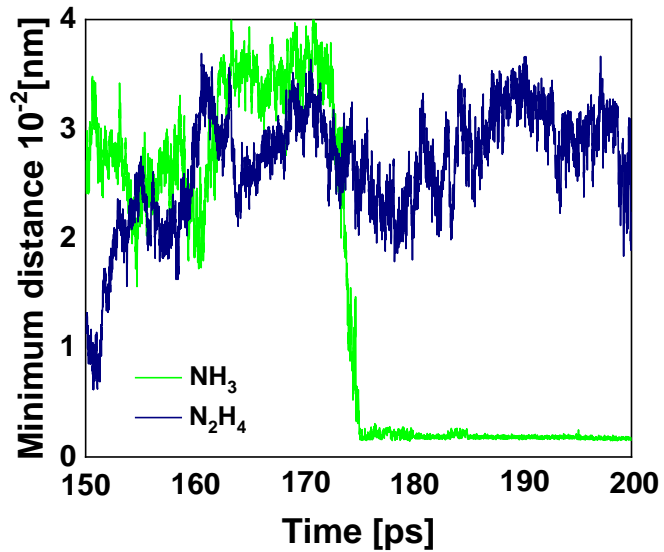
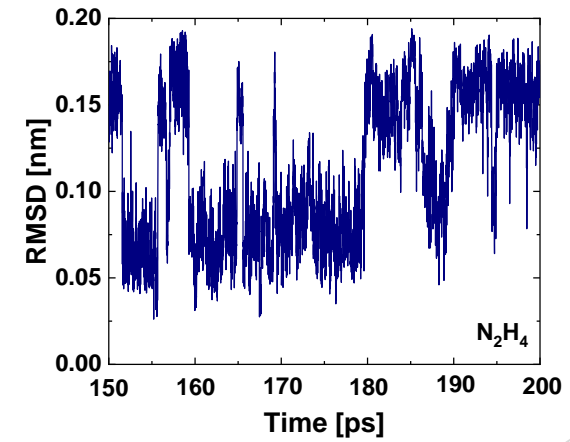
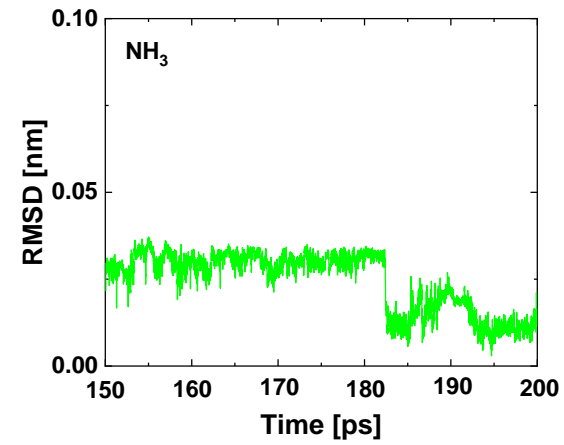
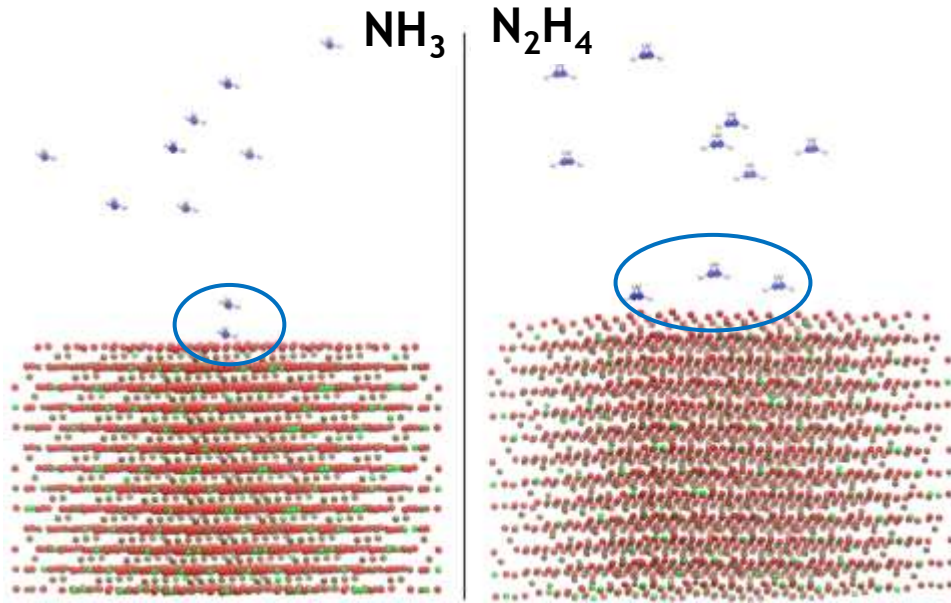
$$N_i g(r) = \frac{\langle g_B(r) \rangle}{\langle g_B \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle g_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}$$

Профил на масовата плътност на водата





Адсорбция на амониак и хидразин





Междинни изводи

- Конструираниите моделни структури са стабилни, ясно изразен енергиен преход в системите;
- Налице е адсорбция на водни молекули върху Fe_3O_4 при този подход на генериране на водната фаза в модела;
- Има еднозначно приближаване на част от молекулите NH_3 и N_2H_4 към повърхността на магнетита Fe_3O_4
- Адсорбцията вероятно се осъществява с азотния атом
- Симулациите продължават \rightarrow температури до $240\text{ }^\circ\text{C}$ (работна температура на парогенератора на АЕЦ)



НГ 4 → публикации 2023 по изследователската програма

1. 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. (Q1 Electrochemistry)
2. 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. (Q1 Metallurgy and Metallurgical Engineering)
3. 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 (Q1 Materials Science Multidisciplinary).
4. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, **Flow-assisted corrosion of carbon steel in simulated nuclear plant steam generator conditions**, *Crystals* 13 (2023) 1115 (Q2 Crystallography).
5. 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 (Q1 Materials Science Multidisciplinary).
6. 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 (Q1 Materials Science Multidisciplinary).

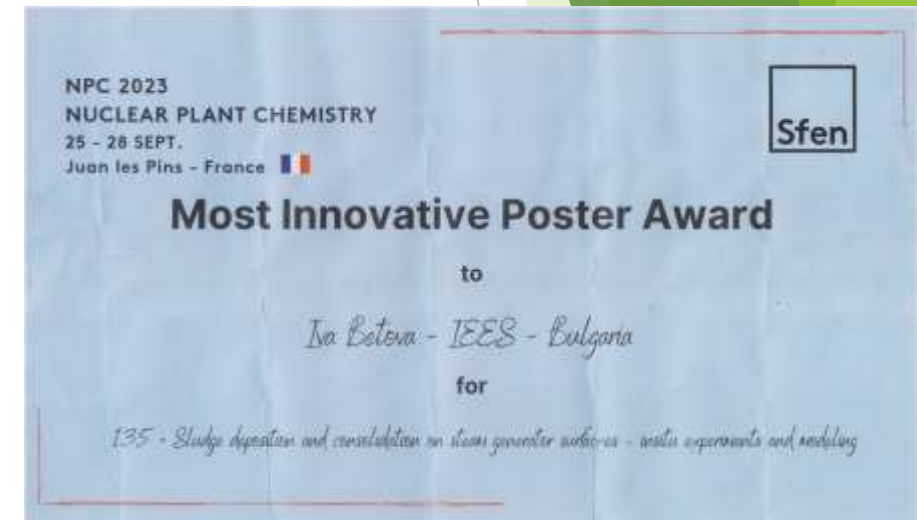
НГ 4 → публикации 2023 по други програми

1. M. Bojinov, I. Betova, V. Karastoyanov, **Multi-method characterization of anodic oxidation of a titanium alloy in fluoride-containing electrolytes**, *J. Solid State Electrochem.* 27 (2023) 1835–1846 (Q2)
2. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, **Photo-induced carrier dynamics in nano-porous TiO₂ electrochemically doped with cuprous oxide**, *J. Photochem. PhotoBiol.A:Chem* 438 (2023) 114572 (Q2)
3. M. Bojinov, Y. Penkova, I. Betova, V. Karastoyanov, **Anodic oxidation of tungsten under illumination - multi-method characterization and modeling at the molecular level**, *Molecules* 28 (2023) 7387 (Q1)
4. N. Ivanova, H. Chamati, **The Effect of Cholesterol in SOPC Lipid Bilayers at Low Temperatures**, *Membranes* 13(3)(2023) 275 (Q2)
5. N. Ivanova, H. Chamati, **Physical properties of phospholipids at low temperatures through Slipid force field**, *Journal of Physics: Conference Series* 2436(1) (2023) 012025.



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)
- ▶ 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)





Изследвания през 2024

Фундаментални изследвания

- ▶ Продължаване на изследванията по алтернативи на LiOH за централи тип PWR (две публикации в процес на финализиране през 2024)
- ▶ Продължаване и задълбочаване на изследванията на адитивно произведени материали - сътрудничество с VTT и Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences (две публикации в процес на финализиране през 2024)
- ▶ Продължаване на изследванията по хидразинови алтернативи и влиянието им върху корозионната ерозия на материали на парогенератори - сътрудничество с VTT (две публикации в процес на подготовка)
- ▶ Задълбочаване на моделните изследвания на процесите на корозионна ерозия и шламообразуване (две публикации в процес на подготовка)

Сътрудничество с индустрията

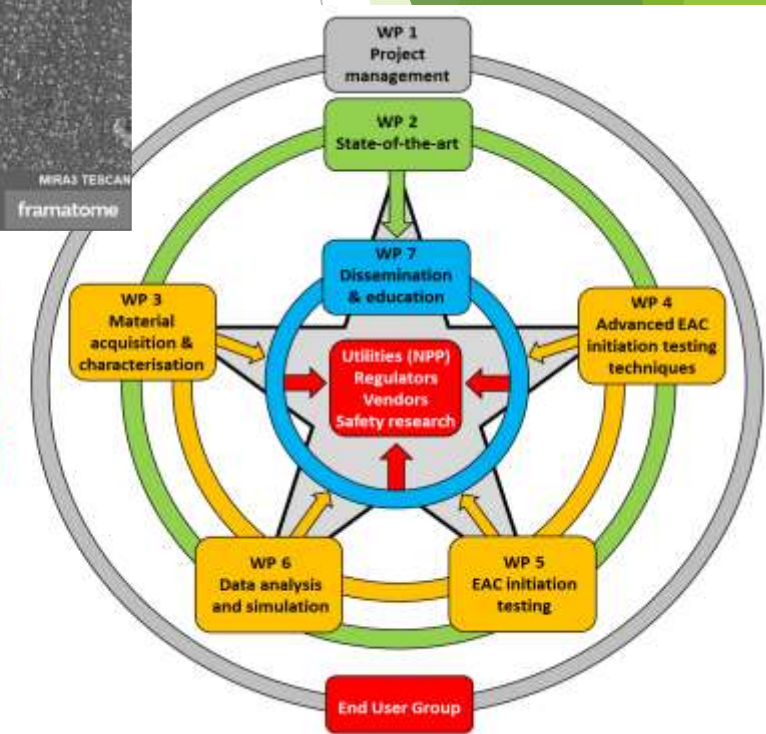
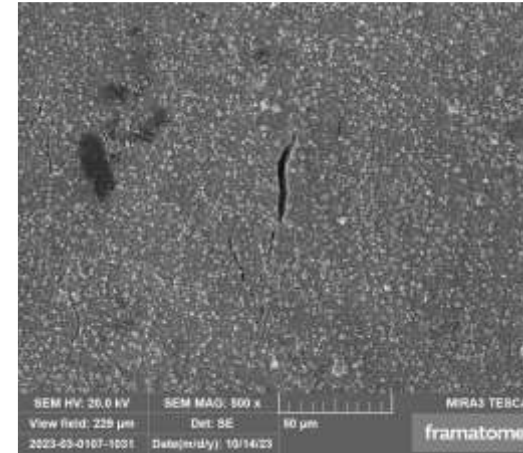
- ▶ **In-situ електрохимични измервания на сплав 690 в симулиран топлоносител на първи контур на малък модулен реактор (SMR) - преговори за съвместен проект с Rolls Royce SMR (UK) в напреднала фаза**
- ▶ **Изследване влиянието на дозирането на водород в първи контур на ВВЕР върху конструктивните материали - преговори за проект с АЕЦ Козлодуй в напреднала фаза**



PREDICTION OF ENVIRONMENTALLY- ASSISTED CRACK INITIATION BEHAVIOR OF MATERIALS PRODUCED BY ADVANCED MANUFACTURING TECHNIQUES FOR THE SAFE LONG-TERM OPERATION OF LIGHT WATER REACTORS (POEAM) (2024-2029)

Партньори:

- ▶ VTT Technical Research Centre of Finland – Coordinator (FIN)
- ▶ Centrum výzkumu Řež (CZE)
- ▶ CIEMAT + CSIC (ES)
- ▶ Zavod za gradbeništvo Slovenije (SLO)
- ▶ Ecole nationale superieure des Mines de Paris (FRA)
- ▶ Kauno technologijos universitetas (LTU)
- ▶ Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (FRA)
- ▶ Electricite de France (FRA)
- ▶ Framatome (GER), Framatome (FRA)
- ▶ **University of Chemical Technology and Metallurgy (BUL)**
- ▶ L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (FRA)
- ▶ **Paul Scherrer Institut (SUI)**
- ▶ **University of Manchester (UK)**
- ▶ **University of Bristol (UK)**



Подаден на 07.11.2023 – Call HORIZON-EURATOM-2023-NRT-01-01

Proposal number: 101163640, обща стойност 7 096 704 EUR, финансиране от ЕК 4 796 530 EUR