

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНОК НА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ

В.А. Зуёк, Р.А. Рудь, И.А. Петельгузов, М.В. Третьяков
Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»
ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина
E-mail: valeriyz@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты исследований коррозионного поведения нержавеющей стали в условиях, имитирующих среду первого контура реакторов с водой под давлением и химическую обработку поверхности сталей в реакторах при проведении дезактивации. Исследования проводились на необлученных образцах. По результатам выполненных экспериментов описан метод изучения процесса окисления нержавеющей стали, дающий представление о глубине коррозионного разрушения металла, толщине образовавшейся оксидной пленки и количестве продуктов коррозии, перешедших в коррозионную среду. Полученные данные позволяют определить степень растворения оксидной пленки, представляющую собой отношение массы растворившейся части пленки к общей массе оксида, образовавшегося на образце стали в процессе коррозионного испытания.

ВВЕДЕНИЕ

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов вследствие взаимодействия с окружающей средой. В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие внешней среды [1].

На практике для определения скорости коррозионных процессов наиболее часто используют изучение зависимости изменения массы образцов, отнесенной к единице их поверхности. Однако существуют материалы, коррозионные процессы на которых сопровождаются уменьшением массы. При определенном соотношении скорости образования оксидной пленки к скорости ее растворения или осыпания масса образцов может или не изменяться, или уменьшаться, что недостаточно полно отражает характер коррозионного процесса. Толщина пленки продуктов коррозии, образующейся на металле, также не может являться показателем коррозии, так как на металле остается только та пленка, которая не растворилась. Ввиду того, что толщина оксидных пленок на нержавеющей стали не превышает 1...2 мкм [2, 3], прямое измерение их толщины не всегда представляется возможным.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве распространенного метода исследования коррозионной стойкости материалов теплоделяющих элементов, широко используются автоклавные испытания, которые часто применяются при исследовании новых реакторных материалов, перед постановкой их на испытания в атомные реакторы.

В работе проведены автоклавные коррозионные исследования влияния изменения химического состава коррозионной среды, близкой к составу теплоносителя реакторов ВВЭР, на кинетику коррозии нержавеющей стали, применяющихся в качестве конструктивных материалов в этих

реакторах. Испытанию подвергались образцы сталей 06X18H10T, 08X18H10T, 12X18H10T в виде прутков, пластин и труб, изготовленных по разным технологическим схемам и имеющих разные структуры поверхности.

Подготовка поверхности образцов сталей перед испытаниями заключалась в шлифовке наждачной бумагой с размером абразивного зерна до 10 мкм и электрохимическом травлении в 10 % растворе щавелевой кислоты при 20...30 °С и плотности тока 1,0 А/см² в течение 40...50 с. Данный метод обработки образцов, по сравнению с электрополировкой, формирует поверхность более склонную к ускоренному протеканию коррозионных процессов, что позволит сократить время их выдержки в автоклавах для получения необходимых привесов при отработке методологии исследования коррозионных пленок, описанной в данной работе.

Выбран следующий режим испытаний:

- температура 350 °С;
- давление среды 16,5 МПа.

Химический состав и pH коррозионной среды в исходном состоянии приведены в табл. 1 [4].

Таблица 1
Водный состав и значения pH среды для автоклавных испытаний

Состав среды	Номер состава среды		
	1	2	3
H ₃ BO ₃ , г/л	32,5	7,0	7,5
KOH, г/л	0,11	0,025	6,6
NH ₄ OH, мг/л	—	14	—
pH*	5,0	7,2	10,0

* Измерения pH выполнены при комнатной температуре.

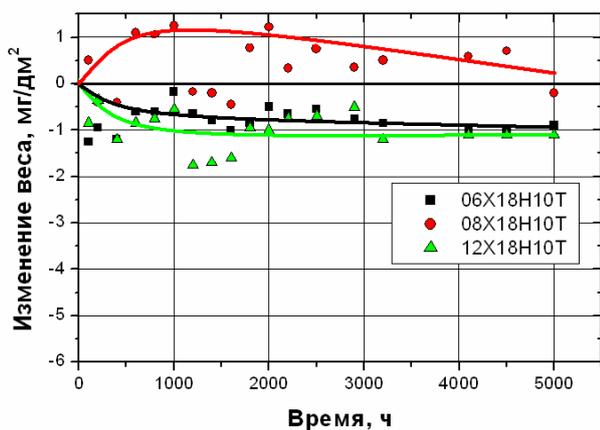
2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

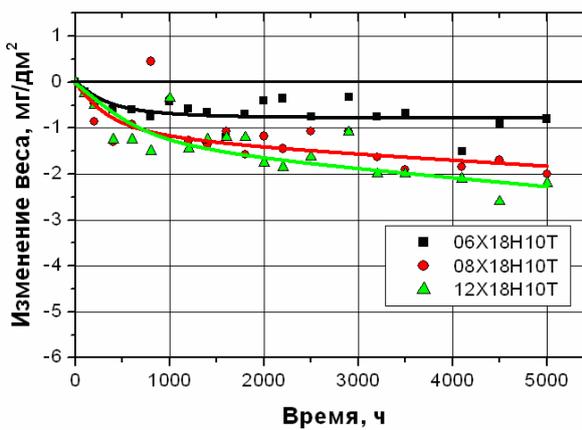
Данные изменения массы образцов сталей приведены на рис. 1. Как показывают исследования, коррозионные процессы на нержавеющей стали сопровождаются, как правило, убылью массы,

причём следует отметить нерегулярность этого показателя – после уменьшения массы образца она может увеличиться, а потом снова уменьшиться.

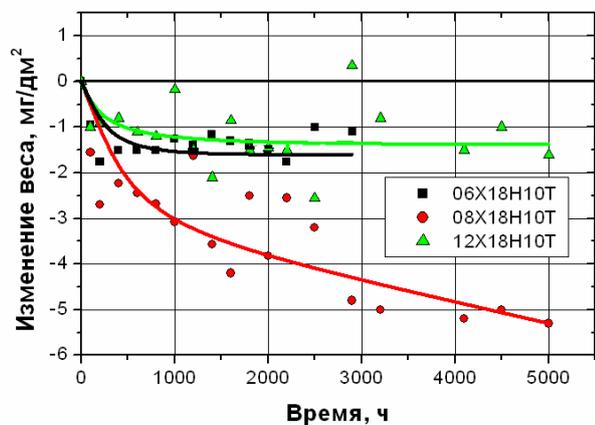
Кривые на рис. 1 отображают усреднённые значения массы образцов с учётом разброса изменений в процессе испытаний.



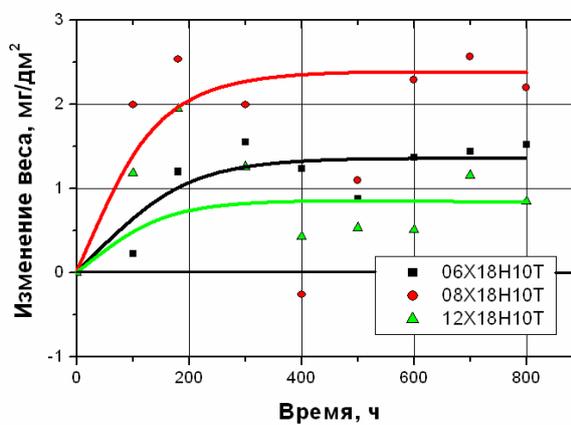
а



б



в



г

Рис. 1. Кривые изменения массы образцов нержавеющей стали от времени после испытаний их при температуре 350 °С и давлении 16, 5 МПа в водной среде состава №: 1 (а); 2 (б); 3 (в); 2 (г) после химической обработки поверхности образцов (по методике дезактивации)

На рис. 1, г показаны кривые изменения массы образцов нержавеющей стали от времени экспозиции в водной среде состава №2 (рН 7,2). Данные образцы были ранее окислены в средах 1, 2 и 3 (табл.1) на протяжении 3500 ч и подвергнуты специальной обработке поверхности по технологии химической дезактивации оборудования первого контура реакторов ВВЭР, с целью удаления продуктов коррозии с их поверхности. Химический состав среды для химической обработки и результаты эксперимента, будут описаны ниже. Коррозионные процессы на образцах, обработанных по данной технологической схеме сопровождаются увеличением массы.

Скорость коррозии. Имея кинетические кривые изменения массы образцов во времени, можно определить дифференциальную скорость коррозии на определённых отрезках времени (V_0), то есть изменение массы образца металла, отнесенное к единице его поверхности S и к единице времени t за данный период ($\text{мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$).

Из усреднённых кинетических кривых видно, что скорость коррозии в начальный период окисления (до 500 ч) более высокая и составляет около $0,001 \dots 0,0025 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$. При увеличении времени окисления до 1000 ч скорость снижается до $\sim 0,001 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$. После этого времени у сталей в исследуемых средах изменение массы происходит медленно (в пределах разброса), или масса не изменяется. Значения скорости коррозии, полученные на базе 5000 ч в средах с рН = 5,0; 7,2 и 10,0 (соответственно составы среды №1, 2 и 3) для исследуемых марок стали, приведены в табл. 2.

Исходя из полученных данных, можно отметить, что наиболее коррозионно-стойкой является сталь марки 08X18H10T в среде состава №2. Скорость коррозии, определенная по изменению массы образцов, отличается более чем на порядок по сравнению с другими марками сталей и средами №2 и 3.

Таблица 2
Скорость коррозии исследуемых материалов,
определенная по изменению массы образцов
за период испытания 5000 ч

Сталь	Среда №1, pH=5,0	Среда №2 pH=7,2	Среда №3 pH=10,0
	V_{os} , мг/(дм ² ·ч)	V_{os} , мг/(дм ² ·ч)	V_{os} , мг/(дм ² ·ч)
06X18H10T	-0,0002	-0,00016	-0,0003
08X18H10T	0,00005	-0,00038	-0,00028
12X18H10T	-0,00022	-0,00044	-0,00108

2.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) проведено исследование состояния окисленной поверхности образцов.

Влияние продолжительности испытаний.

На рис. 2 приведен вид поверхности образцов стали 08X18H10T после испытаний в среде состава 2 на протяжении 75, 150, 250 ч.

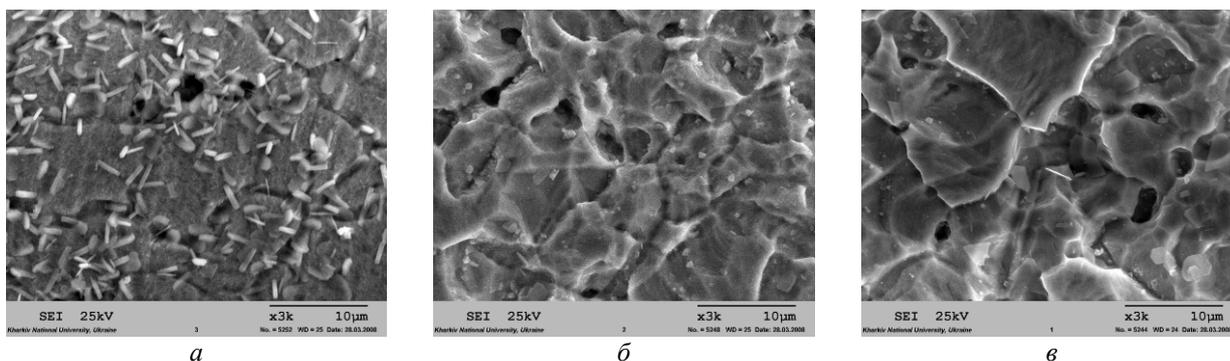


Рис. 2. Изменение поверхности образцов стали 08X18H10T окисленных при температуре 350 °С, давлении 16,5 МПа в среде состава №2 на протяжении: а – 75 ч; б – 150 ч; в – 250 ч

Исследования показали, что на начальных стадиях окисления (время экспозиции ~ 75 ч) на поверхности образца формируется тонкая равномерная оксидная плёнка с четким рисунком по границам зёрен. Характерно формирование хаотично-ориентированных игольчатых микрокристаллических образований длиной ~4 мкм и шириной ~0,3 мкм.

С увеличением времени экспозиции образцов наблюдается образование более крупных пластин и чешуек оксидов и исчезновение игольчатых выделений, наблюдавшихся ранее. Вместо них в поверхностных слоях оксидной плёнки формируются другие выделения пирамидальной формы.

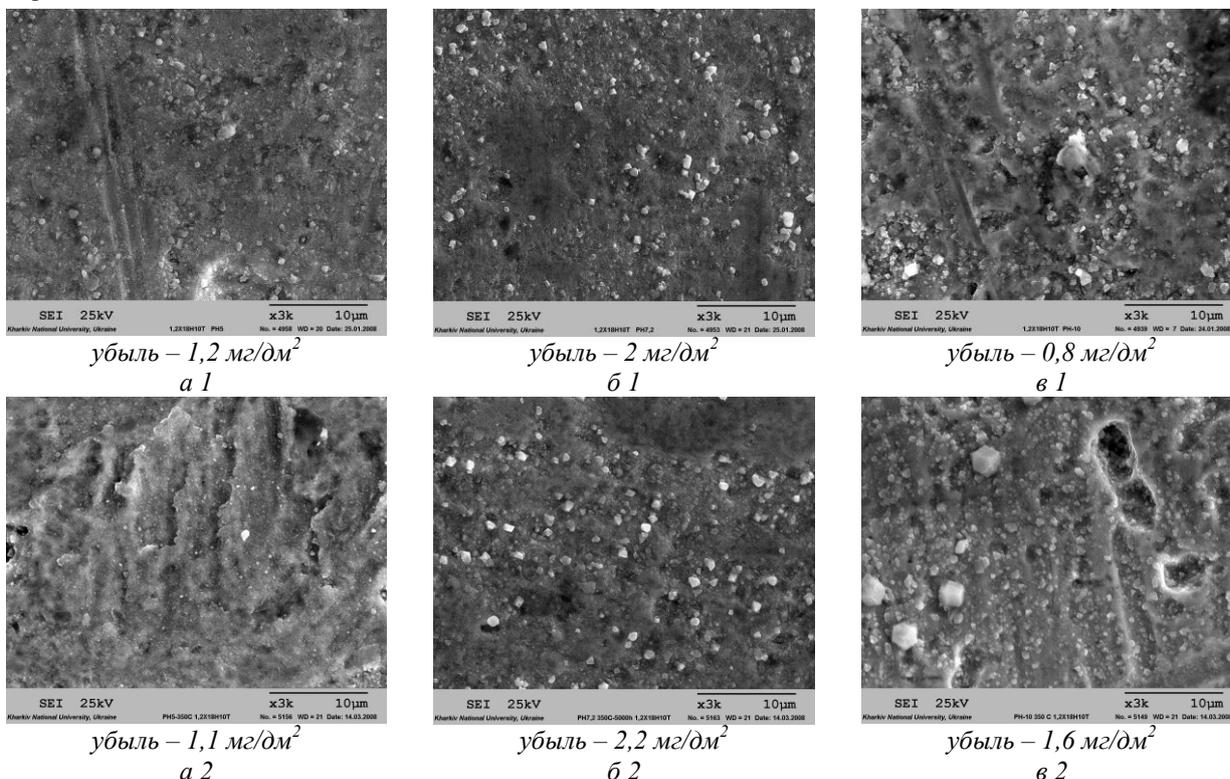


Рис. 3. Поверхность образцов стали 12X18H10T окисленных при температуре 350 °С, давлении 16,5 МПа в средах составов №1 (а), № 2 (б) и № 3 (в) на протяжении: а1, б1, в1 – 3500 ч; а2, б2, в2 – 5000 ч

При более длительных испытаниях ~ 3500 ч (рис. 3, б-1), при убыли массы $1,7...1,8$ мг/дм² на стали 08X18H10T поверхность оксидной плёнки полностью формируется из микрокристаллических выделений в матрице из другого более растворимого компонента оксидной плёнки.

Испытания в течение 5000 ч (см. рис. 3, б-2), не приводят к качественному изменению вида поверхности оксидной плёнки. Можно отметить проявление углублений язвенного характера в теле оксидной плёнки, однако значительной убыли массы образцов, как это видно из кривых коррозии, при этом не происходит.

Влияние состава среды. На рис. 3 приведены фотографии поверхности оксидных пленок стали 08X18H10T после испытаний в течение 3200 (рис. 3, 1) и 5000 ч. (рис. 3, 2) в среде состава №1 (рис. 3, а), состава №2 (рис. 3, б) и состава №3 (рис. 3, в). При этом поверхность оксидной плёнки так же покрыта микрокристаллическими выделениями (рис. 3, а 1).

Выдержка образцов до 5000 ч сопровождается неравномерным растворением оксидной плёнки и микрокристаллических выделений.

В среде состава №2, на протяжении всего времени испытаний, также происходит монотонная убыль массы образцов и не наблюдается заметного изменения вида поверхности оксидного слоя. Среда состава №3, судя по большей убыли массы, является более коррозионно-активной. Образующаяся в этой среде оксидная плёнка более рыхлая, микрокристаллические выделения не имеют ярко выраженной геометрической формы, происходит лишь незначительное увеличение их размера.

На рис. 4 приведены фотографии поверхности оксидных плёнок на стали 06X18H10T после 3500 и 5000 ч испытаний. Наибольшее растворение оксидных плёнок наблюдается в среде состава №3, а увеличение времени выдержки с 3500 до 5000 ч приводит к более сильному их разрыхлению. Характерной особенностью оксидных плёнок на данных образцах является то, что они менее рельефны и содержат меньшее количество микрокристаллических выделений.

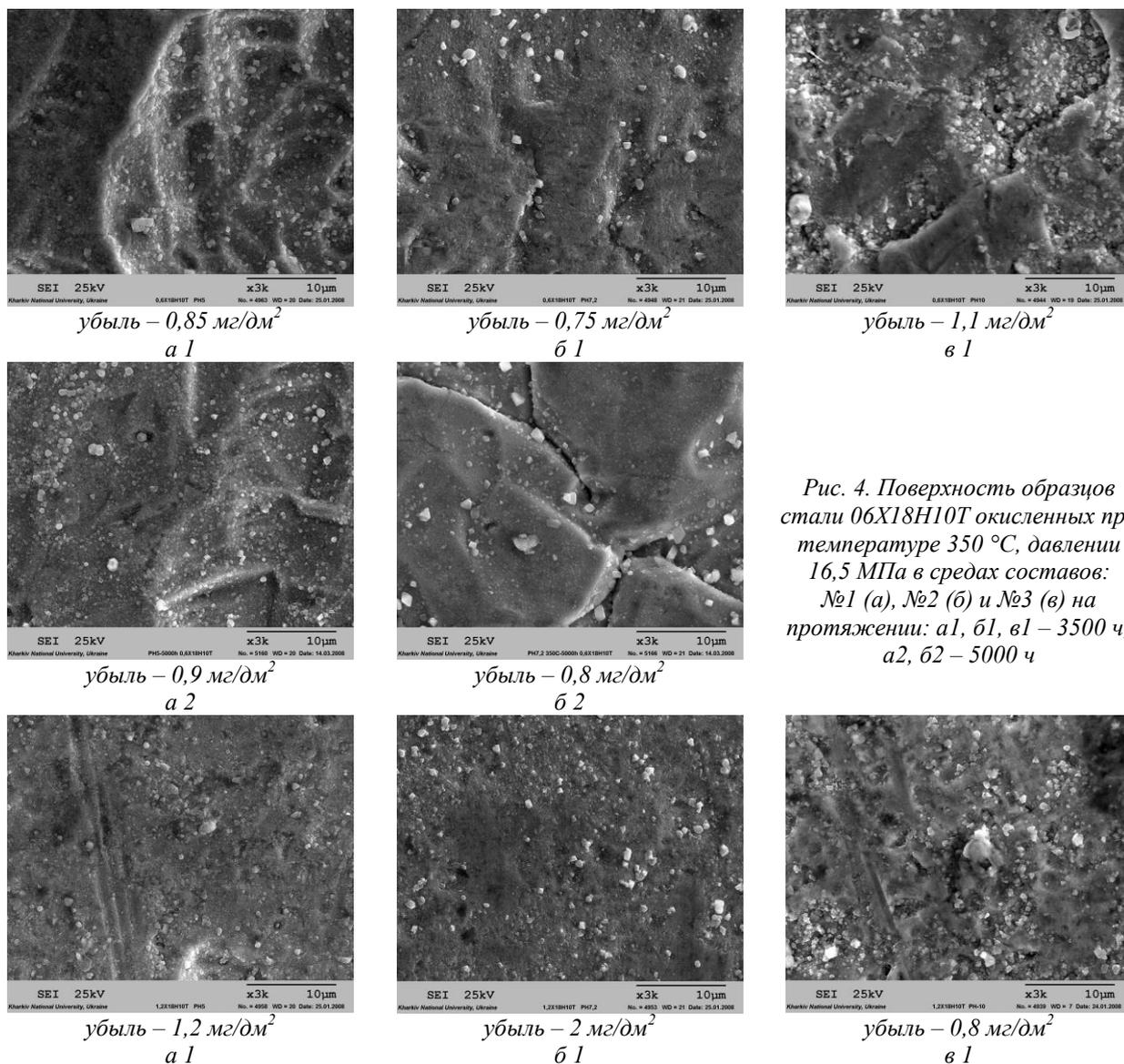
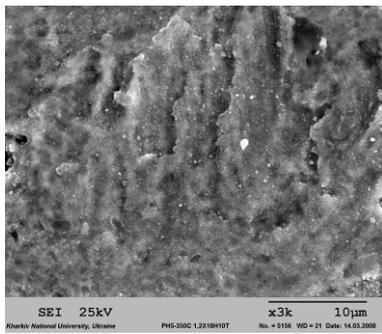
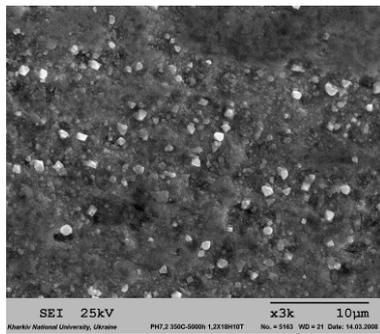


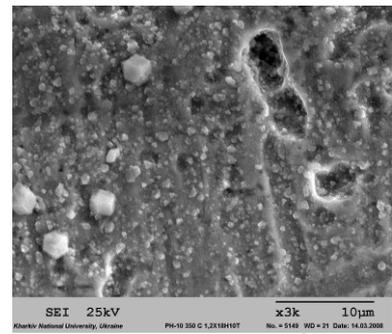
Рис. 4. Поверхность образцов стали 06X18H10T окисленных при температуре 350 °С, давлении 16,5 МПа в средах составов: №1 (а), №2 (б) и №3 (в) на протяжении: а1, б1, в1 – 3500 ч; а2, б2 – 5000 ч



убыль – 1,1 мг/дм²
а 2



убыль – 2,2 мг/дм²
б 2



убыль – 1,6 мг/дм²
в 2

Рис. 5. Поверхность образцов стали 12X18H10T, окисленных при температуре 350 °С, давлении 16,5 МПа в средах составов: №1 (а), № 2 (б) и №3 (в) на протяжении: а1, б1, в1 – 3500 ч; а2, б2, в2 – 5000

Сходным образом ведут себя образцы стали 12X18H10T (рис. 5). Наблюдается меньшее количество локальных участков растворения плёнки. Убыль массы происходит более или менее равномерно по всей поверхности образца, без образования язв в плёнке (исключением является среда состава №3), с характерным наличием на её поверхности микрокристаллических выделений.

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ПО ГЛУБИНЕ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦА МЕТАЛЛА

Приведенные выше результаты исследования, а также визуальный осмотр поверхности образцов свидетельствуют о наличии на их поверхности хорошо сцепленной оксидной плёнки, даже в том случае, когда кинетика коррозии носит отрицательный массовый показатель. Определить толщину оксидной плёнки, которая осталась на поверхности образцов, можно массовым методом после удаления последней химическим способом. Используемые для удаления плёнки растворы не должны взаимодействовать с металлом, находящимся под слоем оксида. Одним из методов, применяемых для удаления оксидных плёнок с поверхности нержавеющей сталей, является метод, разработанный для проведения химической дезактивации оборудования первого контура атомных станций. Химический метод дезактивации заключается в последовательной обработке загрязнённых объектов щелочными и кислотными растворами [5].

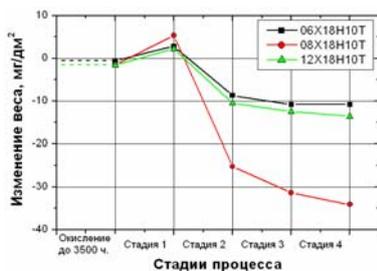
Материалом для проведения данного комплекса исследований служили образцы нержавеющей сталей, указанных выше марок. После проведения механической и электрохимической обработок поверхности образцов, они были окислены в автоклавах на протяжении 3500 ч в средах составов №1, 2 и 3. Кинетические кривые начального периода окисления приведены на рис. 1.

Состав исследуемого в работе водного раствора, применяемого при проведении дезактивации компонентов оборудования первого контура, приведен ниже [6].

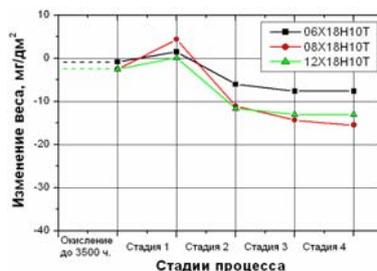
Метод обработки - одноразовая, ввод реагентов осуществлялся без дренирования в 4 этапа, в растворах следующих составов:

- 1) окисление поверхности образцов в течение 6...8 ч в водном растворе с добавкой (1,5±0,5) г/кг перманганата калия (KMnO₄) (стадия 1);
- 2) травление в течение 4 ч в составе (4±1) г/кг этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), (1±0,2) г/кг лимонная кислота (H₃Cit) (стадия 2);
- 3) дополнительное травление в течение 4 ч в составе (6±1) г/кг ЭДТК, (1,6±0,4) г/кг H₃Cit (стадия 3);
- 4) пассивация в течение 10...12 ч в составе 0,25...0,35 г/кг N₂H₄, 0,15...0,25 г/кг NH₃ (стадия 4). Общая продолжительность процесса – 24...28 ч. Температура раствора – 160 °С.

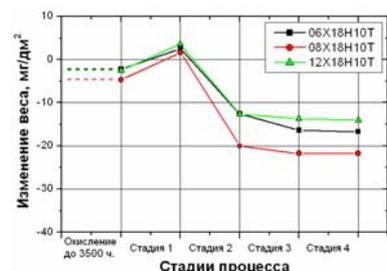
На рис. 6 приведены кривые изменения массы образца на разных стадиях удаления оксидной плёнки. На первой стадии происходит незначительное увеличение массы образцов.



а



б



в

Рис. 6. Кривые изменения массы образцов нержавеющей сталей, предварительно окисленных на протяжении 3500 ч в средах составов: №1 (а), № 2 (б), № 3 (в), при температуре 350 °С и давлении среды 16, 5 МПа, на разных стадиях процесса удаления оксидной плёнки

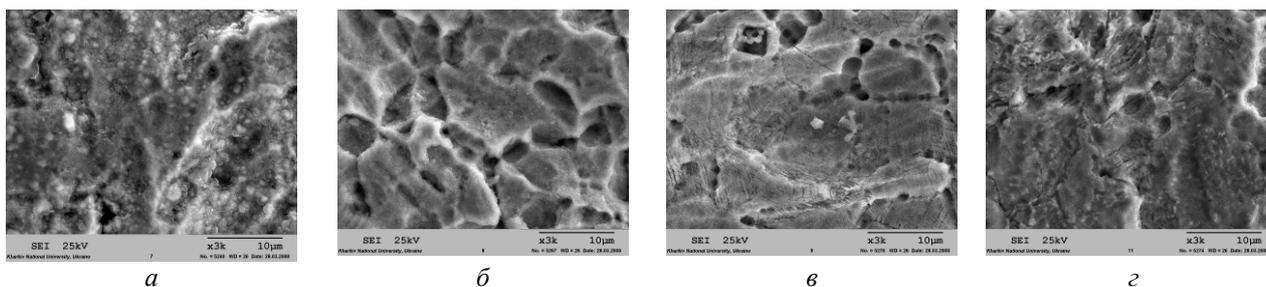


Рис. 7. Поверхность образцов нержавеющей стали 08X18H10T, предварительно окисленной на протяжении 3500 ч в среде состава №2 при температуре 350 °С и давлении среды 16,5 МПа, после разных стадий процесса удаления оксидной пленки: а – окисления в водном растворе $KMnO_4$; б – травления 4 ч в (4 ± 1) г/кг ЭДТК, $(1 \pm 0,2)$ г/кг H_3Cit ; в - травления 4 ч в (6 ± 1) г/кг ЭДТК, $(1,6 \pm 0,4)$ г/кг H_3Cit ; г - пассивация 10...12 ч $(0,25...0,35$ г/кг N_2H_4 , $0,15...0,25$ г/кг NH_3)

Увеличение массы связано, как с окислением компонентов оксидной плёнки под действием окислителя $KMnO_4$, так и осаждением ионов MnO_4^- на поверхности образца (рис. 7, а).

На второй и третьей стадиях процесса обработки пленок происходит полное стравливание оксидного слоя. Заключительная обработка в пассивирующем растворе (стадия 4) практически не влияет на изменение массы образцов.

Поверхности образцов нержавеющей стали 08X18H10T, предварительно окисленных на протяжении 3500 ч в среде состава №2 при температуре 350 °С и давлении среды 16,5 МПа, на разных стадиях процесса удаления оксидной плёнки приведены на рис. 7. Для сравнения поверхность оксидной плёнки исследуемого образца до проведения исследования по удалению оксидной плёнки приведена на рис. 3, б 1.

Дополнительные исследования по влиянию растворов на процесс удаления оксидной плёнки показали, что стадии травления не приводят к значительному растворению самого сплава, с которого уже была удалена оксидная плёнка по описанной выше методике. Изменение массы образцов после всех 4-х стадий при этом не превышает $0,25$ мг/дм².

В растворе $KMnO_4$ окислению подвергаются только компоненты оксидной плёнки, образовавшиеся в результате предварительных автоклавных испытаний при температуре 350 °С и давлении среды 16,5 МПа. Поэтому с определённой уверенностью можно предположить, что в результате последовательной обработки образцов указанными растворами происходит удаление только оксидного слоя, практически без растворения самого металла.

На рис. 8 приведены кривые изменения массы образцов стали 08X18H10T и 06X10H10T в процессе их окисления в средах составов №1, 2 и 3 на протяжении 3500 и 5000 ч.

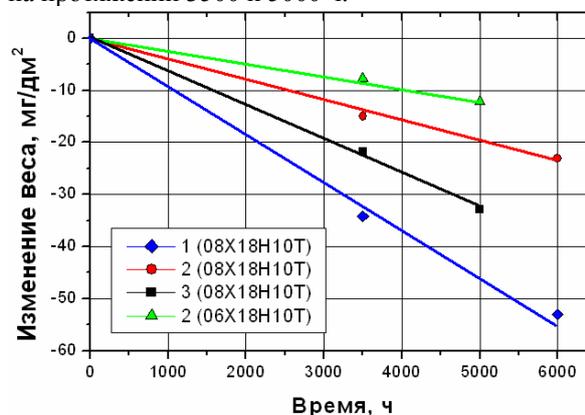


Рис. 8. Изменение массы исследуемого образца без учета оксидной плёнки в зависимости от времени испытания при температуре 350 °С и давлении среды 16,5 МПа

Исходя из массовых данных, можно определить глубину и скорость коррозионного разрушения металла (табл. 3). Во всех случаях глубина окисления образцов колеблется в пределах $0,5...6$ мкм. В среде состава №2, которая по концентрации компонентов соответствует составу теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000, глубина коррозионного разрушения образцов не превышает 2 мкм. Согласно требованиям, предъявляемым к применяющимся для изготовления реакторов типа ВВЭР конструкционным материалам, скорость общей коррозии коррозионно-стойкой аустенитной стали в первом контуре в рабочих условиях не должна превышать $0,002$ мм/год, что соответствует $1,8$ мг/(м²·ч).

Таблица 3

Скорость коррозии исследуемых образцов, определенная по толщине прокорродировавшего металла за период 3500 ч

Сталь	Среда №1		Среда №2		Среда №3	
	V_D , мг/(дм ² ·ч)	V_D , мкм/ч·10 ⁻⁴	V_D , мг/(дм ² ·ч)	V_D , мкм/ч·10 ⁻⁴	V_D , мг/(дм ² ·ч)	V_D , мкм/ч·10 ⁻⁴
06X18H10T	0,0031	3,9	0,0022	2,8	0,0048	6,0
08X18H10T	0,0098	12,3	0,0044	5,6	0,0062	7,8
12X18H10T	0,0039	4,9	0,0037	4,7	0,0040	5,1

Стоит отметить, что скорость коррозии нержавеющей стали имеет достаточно низкие значения, что говорит о высокой коррозионной стойкости данного сплава, которая, в основном, зависит от температуры, водородного показателя среды и наличия в теплоносителе коррозионно-активных примесей (кислорода), ионов активаторов коррозии (хлоридов, фторидов, сульфатов).

В данном исследовании изучалась зависимость скорости коррозии от водородного показателя, которая выявила, что наибольшие значения она имеет в средах с низким (среда №1) и высоким (среда №3) значениями pH. Применение металлографических методов определения толщины оксидных плёнок в данном случае технически весьма затруднено. Метод последовательного химического растворения оксидных плёнок с предварительным окислением их компонентов, совместно с массовым методом, является не столь трудоёмким, как металлографический, и позволяет достаточно точно определить глубину коррозионного разрушения металла.

Как видно из схемы на рис. 8, масса прородированного металла в исследуемых средах описывается прямой линией, что в основном связано с малым количеством экспериментальных точек.

2.4. ХАРАКТЕРИСТИКИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Исходя из полученных данных исследования коррозионной стойкости нержавеющей стали определение скорости коррозии по изменению массы образца недостаточно полно отражает картину процесса окисления. Как было отмечено выше, процесс роста оксидной плёнки одновременно сопровождается и ее растворением. При определенном соотношении скоростей этих процессов, масса образцов может не изменяться. Однако это не означает, что процесс окисления образцов сильно замедлился, либо совсем прекратился.

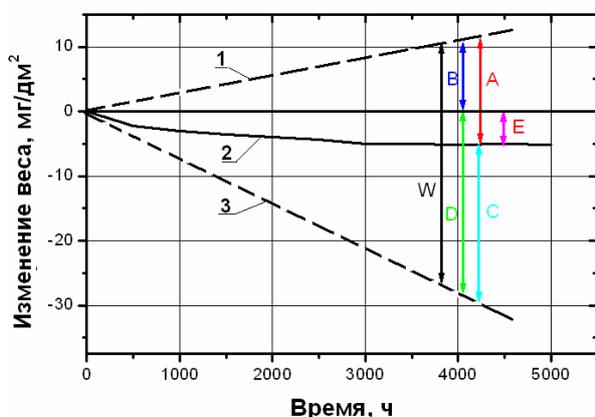


Рис. 9. Диаграмма окисления нержавеющей стали: 1 – изменение массы образца с учётом поглощенного кислорода; 2 – изменение массы исследуемого образца; 3 – изменение массы образца без учёта оксидной плёнки

На рис. 9 приведена диаграмма окисления нержавеющей стали, где прямая 2 получена из кинетических кривых окисления образцов (рис. 6). Прямая 3 отображает количество металла перешедшего в оксид, а прямая 1 – количество кислорода, необходимое для образования продуктов окисления в виде Me_2O_3 . Из данной диаграммы следует, что (W) (общая масса оксидной плёнки) равен сумме величин ($B+D$), что представляет собой массу металла и кислорода. В свою очередь, (W) равно массе оксидной плёнки, которая осталась на образце (C , плюс количество продуктов коррозии, перешедших в теплоноситель (A):

$$W=B+D=A+C.$$

Величину (E) легко определить из кинетических кривых окисления, а величина (D) определяется при химическом удалении оксидной плёнки. Исходя из данных, приведенных выше, можно определить общую массу оксидной плёнки (W) при условии, что она не растворяется в теплоносителе, а также степень растворения оксидных плёнок, как отношение (A/W). В табл. 4 приведена общая масса оксидной плёнки, скорость коррозии за время 3500 ч и степень растворения оксидной плёнки в исследуемых средах.

По мнению авторов работы, параметры, приведенные в данной таблице, являются наиболее полным описанием процесса окисления нержавеющей стали.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коррозионные потери при окислении и при удалении оксидной плёнки. Окисление образцов нержавеющей стали в среде состава №2 (см. табл. 1), которая по своему составу подобна среде первого контура реактора ВВЭР, сопровождается убылью массы образцов, что подтверждается структурными исследованиями их поверхности. Наиболее значительное растворение плёнок происходит при проведении химической дезактивации оборудования первого контура. Данный процесс предусматривает фактически полное удаление оксидной плёнки, что позволяет достичь наиболее высокого значения коэффициента дезактивации. Суммарные потери при окислении и химической дезактивации и последующем окислении схематически отображены на рис. 10. Величина (E) определяется из кинетических кривых окисления, подобных тем, что приведены на рис. 1. Значение этой величины зависит от марки стали, времени испытания и параметров коррозионной среды. Величина (C) в несколько раз превышает величину (A) и представляет собой массу оксидной плёнки, образовавшейся и оставшейся на поверхности образца исследуемой нержавеющей стали.

Кинетические кривые окисления образцов после удаления с их поверхности оксидной плёнки могут отличаться от кинетических кривых, приведенных на рис. 1, а, б, в. Отличие заключается в том, что завершающей стадией при химическом удалении оксидной плёнки является пассивация в гидразинно-

аммиачном растворе и, как следствие этого, образование на поверхности металла более совершенной защитной пассивной плёнки. Структура поверхности металла после пассивации

приведена на рис. 7, з, а кинетические кривые окисления образцов стали в среде состава №2 после удаления с их поверхности оксидной плёнки приведены на рис. 1, г.

Таблица 4

Общая масса (W), скорость коррозии (V_B) и степень растворимости (a) оксидных пленок на исследуемых сталях в средах составов №1, 2 и 3.

Сталь	Среда №1			Среда №2			Среда №3		
	W , мг/дм ²	V_B , мг/(дм ² ·ч)	a , %	W , мг/дм ²	V_B , мг/(дм ² ·ч)	a , %	W , мг/дм ²	V_B , мг/(дм ² ·ч)	a , %
06X18H10T	13,84	0,00085	28,84	9,75	0,00060	30,83	21,30	0,00132	27,71
08X18H10T	43,51	0,00269	20,46	19,80	0,00122	30,70	27,74	0,00171	38,91
12X18H10T	17,35	0,00107	27,95	16,63	0,00103	33,63	17,87	0,00110	28,89

Коррозионная стойкость. Исходя из данных таблицы 4, наибольшую коррозионную стойкость (наименьшая масса оксидной пленки (W) и скорость коррозии (V_B)) в исследуемых средах проявляет нержавеющая сталь марки 06X18H10T.

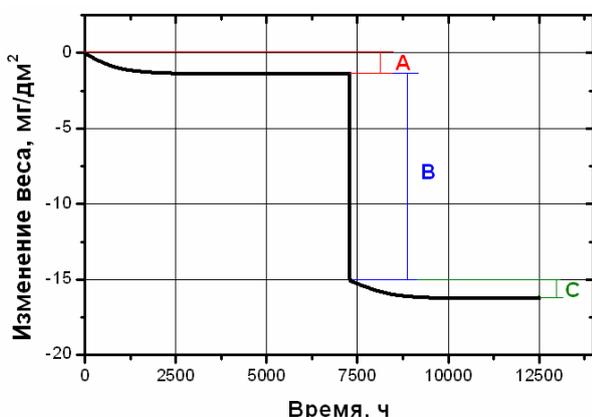


Рис. 10. Схематическая кривая суммарных коррозионных потерь при нормальной работе и дезактивации

Наименьшая скорость коррозии наблюдается в среде состава №2, а наибольшая - в среде состава №3, и составляет соответственно 0,00060 и 0,00132 мг/(дм²·ч). Степень растворимости оксидной плёнки (a) слабо зависит от состава коррозионной среды и равна ~28% от общей массы оксидной плёнки. Хотелось бы отметить, что данные величины характерны только для образцов с обработкой поверхности по схеме, описанной в первом разделе.

Коррозионные процессы приводят как к образованию адгезионного (прочно сцепленного с поверхностью) оксидного слоя, так и к растворению определенной его части в циркулирующем потоке теплоносителя. Для процесса перехода продуктов коррозии в теплоноситель характерна та же временная зависимость, что и для общего процесса коррозии. Это обусловлено низкими значениями коэффициентов диффузии катионов для обогащенного хромом внутреннего оксидного слоя, который контролирует процессы массопереноса железа и никеля из металла во внешний оксидный слой, а также их растворение в теплоносителе. По мере увеличения толщины внутреннего слоя во времени снижаются скорость диффузии и скорость

выноса продуктов коррозии. Согласно результатам экспериментальных исследований, менее половины от максимально возможной суммарной толщины оксидов имеет тенденцию к переходу с поверхностей в коррозионную среду. При этом наименее растворимые продукты остаются во внутреннем оксидном слое.

Таким образом, скорость перехода продуктов коррозии в теплоноситель взаимосвязана с общей скоростью коррозии, что обуславливает сходный характер их кинетических зависимостей. Для коррозионно-стойкой стали 08X18H10T эта величина составляет от 30 до 60% от скорости коррозии. При лабораторных испытаниях исследуемых марок стали это значение составило около ~30% (см. табл. 4) от скорости коррозии. Хотя скорость большинства процессов выноса продуктов коррозии снижается со временем относительно исходного уровня, тем не менее, всегда имеется тенденция к постоянному значению скорости процесса образования оксидного слоя. В итоге равновесная скорость выноса продуктов коррозии с поверхностей становится равной скорости их выведения системой очистки теплоносителя.

Скорость коррозионных процессов коррозионно-стойких сталей является функцией температуры окислительно-восстановительных условий и водородного показателя (рН_i).

При коррозии сталей обычно формируется двухслойная оксидная пленка. Часть внешнего слоя растворяется и переходит в теплоноситель. Одновременно с этим происходит осаждение растворенных компонентов внешнего слоя на поверхность оксидной пленки. Для коррозионно-стойкой стали внутренний слой представляет собой железохромоникелевую шпинель (хромит железа), обогащенную по хрому и обедненную по железу и никелю по сравнению с химическим составом основного металла. Внешний оксидный слой представляет собой обращенную железоникелевую шпинель (частично замещенный магнетит) с небольшим содержанием хрома и следовыми количествами других переходных металлов. Хром остается во внутреннем оксидном слое, поскольку он обладает низкой растворимостью в теплоносителе при восстановительных условиях. При лабораторных испытаниях сталей наблюдается такая же картина, как и в реакторе: формирование

внешнего оксидного слоя происходит при осаждении из коррозионной среды на поверхность оксидной пленки продуктов коррозии, ранее перешедших в нее.

ВЫВОДЫ

1. Проведены автоклавные коррозионные испытания длительностью 5000 ч образцов нержавеющей стали марок 06X18H10T, 08X18H10T, 12X18H10T в среде, имитирующей состав теплоносителя первого контура в реакторах ВВЭР-1000.

2. Коррозионный процесс на нержавеющей стали сопровождается убылью массы образцов. Существенное влияние на скорость и механизм окисления оказывает химический состав сред. Также на характер кинетики коррозионного поведения привесов образцов существенное влияние оказывает их исходная обработка поверхности.

3. Исходя из результатов исследований данных марок сталей скорость окисления не превышает $0,00132 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$ (для среды с повышенным содержанием щелочи), глубина коррозионного разрушения за 3500 ч не превышает 1,76 мкм, а степень растворения оксидных пленок не более 28%.

4. Метод химического удаления оксидной пленки с образцов нержавеющей стали с последующим их взвешиванием является

достаточно точным и наименее трудоемким по сравнению с другими методами определения глубины коррозионного разрушения металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В. Семенова, Г. М. Флорианович, А.В. Хорошилов. *Коррозия и защита от коррозии* / Под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 336 с.

2. В.В. Герасимов. *Коррозия сталей в нейтральных водных средах*. М.: «Металлургия», 1981.

3. В.В. Герасимов. *Коррозия реакторных материалов*. М.: «Атомиздат», 1980, 255 с.

4. ГНД 95.1.06.02.001-02 «Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Технические требования. Способы обеспечения качества», с изменением №1 от 05.06.03.В.В.

5. В.Ф. Тяпков, Р.Б. Шарафутдинов. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС // *Вестник Госатомнадзора России*. 2003, № 4.

6. М.А. Гальцева, Ю.П. Корчагин. Совершенствование технологий дезактивации оборудования первого контура АЭС с ВВЭР: *Совещание МАГАТЭ «Водно-химический режим и дезактивация на АЭС с ВВЭР/PWR», 1-3 октября 2007г., Москва*.

Статья поступила в редакцию 05.09.2008 г.

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПЛІВОК НА НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ

В.А. Зуйок, Р.О. Рудь, І.А. Петельгузов, М.В. Трет'яков

Представлено результати досліджень корозійної поведінки нержавіючих сталей в умовах, що імітують середовище першого контуру реакторів з водою під тиском і хімічної дезактивації обладнання першого контуру. Дослідження проводилися на чистих неопромінених зразках. За результатами проведених експериментів представлено метод опису процесу окислення нержавіючих сталей, що дає уявлення про глибину корозійного руйнування зразка метала, товщину оксидної плівки та кількості продуктів корозії, що перейшли в корозійне середовище. Це, у свою чергу, дозволяє визначити ступінь розчинності оксидної плівки, який представляє із себе відношення маси плівки, яка розчинилася до загальної маси оксиду, що утворився на зразку у процесі корозії.

METHODOLOGY FOR RESEARCH OF OXIDE FILMS ON STAINLESS STEELS

V.A. Zuyok, R.A. Rud, I.A. Petelguzov, M.V. Tretiyakov

Results of researches of stainless steels corrosion behaviour in conditions simulating the environment of the pressurized water reactors primary circuit either chemical decontamination of the primary circuit equipment are presented. Experiments were out-of-pile. According to the results of carried out experiments was given the method how to describe the process of stainless steel oxidation. This method gives the most full representation of results how the corrosion environment influences stainless steel. It allows to determine depth of corrosion injury of sample with high accuracy, to calculate thickness of formed oxide film precisely enough, hence to determine true change of researched sample weight (considering the amount of oxide went into the corrosion environment). Which in turn allows to calculate the oxide film solubility factor that is the ratio of the oxide film total weight to the dissolved film weight during the oxidation.