

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЭП-823Ш В ПОТОКЕ СВИНЦА, СОДЕРЖАЩЕМ КИСЛОРОД В НОРМИРУЕМОМ ДИАПАЗОНЕ РУ БРЕСТ-ОД-300

Голосов О.А., Осинцева А.А., Хвостов С.С., Исинбаев А.Р.,
Шабельников Е.В. (АО «ИРМ», Заречный, Россия)

Введение

В качестве материала оболочек твэлов реакторной установки (РУ) БРЕСТ-ОД-300 выбрана ферритно-мартенситная сталь 16Х12МВСФБР-Ш (ЭП823-Ш) [1], обладающая высокой радиационной стойкостью [2]. При выборе стали ЭП823-Ш и обосновании ее работоспособности в РУ БРЕСТ-ОД-300 были использованы данные экспериментальных работ и литературных источников по исследованию коррозионного поведения стали в свинцовом теплоносителе.

Однако проводимые ранее и в настоящее время исследования коррозионного поведения сталей в свинце основаны преимущественно (в ~87 %) на определении только толщины оксидной пленки, формирующейся на их поверхности. Толщина оксидной пленки, образующейся на поверхности сталей, не позволяет в полной мере охарактеризовать их коррозионное поведение в Рb. Это обусловлено тем, что при испытаниях в Рb, содержащем кислород, наряду с процессами формирования на поверхности сталей оксидной пленки идут процессы их растворения и скалывания. Поэтому оценки глубины коррозии сталей в Рb по данным измерения толщины оксидов являются заниженными, а вынос продуктов коррозии в коррозионную среду вообще является не определяемой величиной.

В работе рассмотрены все возможные методы для определения показателей коррозии сталей, важные с точки зрения получения необходимых и полных данных, способных характеризовать коррозионное поведение сталей в Рb. Проанализированы преимущества и недостатки каждого метода.

1. Краткая характеристика терминологии в области коррозии материалов и методов определения показателей коррозии

1.1. Характеристика терминологии в области коррозии материалов

Этимологически, слово “коррозия” прибывает из латинского *corrosio* — что означает разъедание [19]. Кроме того, вообще говоря, коррозия часто определяется как изменение материала или структуры посредством химической или физико-химической реакции со средой.

В соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 9.106-2021 [3], действующим в России, под термином коррозия металлов понимается «разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой».

С целью выработки определений, смысл которых понимался бы одинаково всеми, кто ими пользуется, разработан международный стандарт ISO 8044 [4]. Относительно металлических материалов стандарт ISO 8044 определяет коррозию как “физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и которое может привести к серьезному ухудшению функциональных характеристик металла, среды, или включающей их технической системы”.

Исходя из этих двух определений коррозии металлов, термин, рекомендуемый международным стандартом ISO 8044, наиболее полно отражает все явления, протекающие в коррозионной системе.

Не прибегая к полному описанию терминологических аспектов, используемых в стандартах [3, 4], а также в стандарте [5], необходимо привести лишь часть из них, важных для понимания процесса коррозии:

- коррозионные потери – количество металла, превращенного в продукты коррозии (ПК) за определенное время;
- защитная пленка – пленка, образующаяся на металле в естественных условиях при его взаимодействии с коррозионной средой или создаваемая искусственно путем химической или электрохимической обработки и затрудняющая протекание процесса коррозии;
- оксидная пленка – пленка, состоящая преимущественно из оксидов металлов;
- удельная потеря массы металла – уменьшение массы металла за рассматриваемый интервал времени, отнесенное к единице площади его поверхности;
- глубина равномерной коррозии металла – средняя толщина поверхностного слоя металла, удаленного вследствие коррозии за рассматриваемый интервал времени;
- удельный прирост массы металла – увеличение массы металла за рассматриваемый интервал времени, отнесенное к единице площади его поверхности;
- толщина оксидной пленки (пленки ПК) на поверхности металла – средняя толщина оксидной пленки (пленки ПК), образовавшейся на поверхности металла за рассматриваемый интервал времени [5].

Следует отметить, что ни в международном стандарте ISO 8044, ни в межгосударственном стандарте ГОСТ 9.106-2021 нет определения «вынос продуктов коррозии» в коррозионную среду. В то время как на практике при эксплуатации тепловых и атомных электростанций имеются большие проблемы, связанные с выносом ПК в воду и с их отложением на поверхностях контура циркуляции теплоносителя, твэлов и теплообменного оборудования [6, 7].

1.2 Обзор и анализ методов определения показателей коррозии сталей в свинце, используемых в литературе

В ГОСТ 9.106-2021 [5, 8] представлено описание показателей коррозии, рекомендуемых для использования на практике при проведении коррозионных испытаний и исследований.

Прежде, чем приступить к статистическому анализу используемых на практике методов определения показателей коррозии сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (ТЖМТ), необходимо кратко охарактеризовать методы, способные быть приемлемыми для практического применения с точки зрения получения более полной и достоверной информации по коррозионному поведению сталей в ТЖМТ.

1.2.1. Характеристика методов определения показателей коррозии сталей в ТЖМТ

Только в двух работах [9, 10] приводится полное описание трех независимых методов для определения показателей коррозии сталей в ТЖМТ, которые и были рекомендованы для применения на практике.

Первое упоминание об этих методах приводится в отчете FZKA 7224 немецкого института из Карлсруэ Institut für Materialforschung Programm Nukleare Sicherheitsforschung, выпущенного в мае 2006 г. [9]. В последующем описание этих

методов было полностью приведено в справочнике, первая редакция которого вышла в 2007 г., а вторая – в 2015 г. [10].

Первый метод, рекомендованный в отчете FZKA 7224 (Карлсруэ), обозначенный авторами отчета как метод А и названный, как металлографический, является полным аналогом метода, рекомендованного ГОСТ 6130-71 [8] и основанного на измерении глубины проникновения коррозии в металл путем прямых измерений толщины образцов исследуемых материалов до l_0 и после коррозионных испытаний l_k по выражению (1) следующего вида

$$h = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_1^n l_{0,i}}{n} - \frac{\sum_1^m l_{k,i}}{m} \right), \quad (1)$$

где h – средняя глубина коррозии, $l_{0,i}$ – i -е измерение толщины образца до испытаний, $l_{k,i}$ – j -е измерение толщины металла в поперечном сечении образца после коррозионных испытаний, $1/2$ – число, учитывающее, что обе поверхности образца подвергаются коррозии в процессе проведения коррозионных испытаний, n и m – количество измерений соответственно до и после коррозионных испытаний.

Следует отметить, что с целью снижения погрешности определения глубины коррозии, измерения толщины образцов необходимо проводить по всей длине (ширине) образца через равные промежутки и желательно в одном и том же сечении.

Второй метод, рекомендованный в отчете FZKA 7224 (Карлсруэ), обозначенный авторами отчета как метод В и названный тоже как металлографический, заключается в измерении с использованием оптического микроскопа толщины оксидной пленки δ_i в различных частях на металлографическом шлифе, приготовленном в поперечном сечении образца после коррозионных испытаний. Помимо толщины оксидной пленки этим методом одновременно можно провести измерение толщины слоя внутреннего окисления, но об этом в обеих работах ничего не говорится.

Следует отметить, что оба вышеописанных метода (метод А и метод В) названы металлографическими, что может вводить в некоторое недоразумение и к путанице. Поэтому, для их отличия нами предлагается название метода В оставить как «металлографический», а метод А – назвать как «геометрический», так как он связан с измерениями геометрических размеров образцов, в частности их толщины до и после испытаний.

Третий метод, рекомендованный в отчете FZKA 7224 (Карлсруэ), обозначенный как метод С назван «гравиметрическим» и основан на проведении гравиметрических измерений массы образцов до и после коррозионных экспозиций, а также массы образцов после полного удаления оксидной пленки с их поверхности.

1.2.2. Характеристика гравиметрического способа определения показателей коррозии

Так называемый гравиметрический способ определения показателей коррозии сталей в ТЖМТ основан на определении убыли массы образцов после коррозионных испытаний. В этом случае требуется полное удаление остатков ТЖМТ с поверхности образцов, а также слоя (слоев) оксидных пленок, сформировавшихся на поверхности образцов в процессе коррозионных испытаний, химическими методами без воздействия на металлическую подложку.

С использованием этих измеряемых масс образцов определяются следующие показатели коррозии стали в ТЖМТ в соответствии с выражениями:

$$q = \frac{m_0 - m_2}{S} \quad (2)$$

$$h = \frac{m_0 - m_2}{S \cdot \rho_{Me}} \quad (3)$$

$$\delta = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \rho_{ok}} \quad (4)$$

$$W = \frac{m_o - m_2 - \alpha_{Me} \cdot (m_1 - m_2)}{S} \quad (5)$$

где q – коррозионные потери металла, г/м²; m_o – масса образца до экспозиции в Pb, г; m_1 – масса образца после экспозиции в Pb (с продуктами коррозии, но без Pb), г; m_2 – масса образца после экспозиции в Pb и удаления продуктов коррозии, г; S – площадь поверхности образца, м²; ρ_{Me} и ρ_{ok} – соответственно плотность металла и оксида (используются справочные данные или измеренные из предыдущих экспериментов); W_i – вынос продуктов коррозии в коррозионную среду (в пересчете на металл), г/м².

Основными преимуществами этого способа является возможность определения практически всех показателей коррозии, таких как убыль массы (общие коррозионные потери металла), средняя глубина проникновения коррозии в металл, средние значения толщины оксидной пленки, вынос продуктов коррозии в ТЖМТ, позволяющих практически полностью характеризовать коррозионное поведение сталей в ТЖМТ (за исключением определения показателей локальных видов коррозии).

Недостатками гравиметрического способа являются как необходимость полного удаления ПК с поверхности образцов, так и необходимость подбора химических травильных растворов, оказывающих минимальное воздействие на металлическую подложку.

Еще одним из недостатков гравиметрического способа является невозможность определения глубины локальных видов коррозионного повреждения металла, таких как толщина слоя внутреннего окисления, глубина питтингов и язв.

Гравиметрический способ относится к разрушающим методам исследований, приводящим к необратимому разрушению анализируемых образцов.

1.2.2. Характеристика металлографического метода определения показателей коррозии

Этот метод позволяет проводить определение толщины оксидной пленки δ_i с оценкой ее средних значений

$$\delta_{cp} = \frac{\sum_i^m \delta_i}{m}. \quad (6)$$

По измеренным средним значениям толщины оксидной пленки можно провести оценку глубины проникновения равномерной коррозии в металл и коррозионных потерь металла с использованием следующих выражений

$$h_{cp} = \frac{\alpha_{Me} \cdot \delta_{cp} \cdot \rho_{ok}}{\rho_{Me}} \quad (7)$$

$$q_M = \alpha_{Me} \cdot \delta_{cp} \cdot \rho_{ok} \quad (8)$$

где h_{cp} – средняя глубина равномерной коррозии, мкм; α_{Me} – доля металла в оксидной пленке, зависящая от ее фазового состава и определяемая выражениями (9) и (10), отн. ед.; ρ_{ok} и ρ_{Me} – соответственно плотность оксидной пленки и стали, г/см³; q_M – коррозионные потери металла, определяемые металлографическим методом г/м².

В случае образования оксидной пленки состава Me_xO_y выражение для α имеет следующий вид

$$\alpha = \frac{x A_{Me}}{x A_{Me} + y A_O}, \quad (9)$$

где x и y – соответственно число атомов металла и кислорода в молекуле оксида; A_{Me} – атомная масса металла, A_O – атомная масса кислорода.

В соответствии с этим выражением доля Fe α_{Fe} в оксидах FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ соответственно равна 0,777, 0,699 и 0,724.

Для Fe-Cr шпинели сложного (переменного) состава с обобщенной формулой Fe(Fe_xCr_{1-x})O₄ выражение для α будет иметь следующий вид

$$\alpha = \frac{(1+x)A_{Fe} + 2(1-x)A_{Cr}}{(1+x)A_{Fe} + 2(1-x)A_{Cr} + 4A_O}, \quad (10)$$

где x – переменная величина от 0 до 1; A_{Fe} , A_{Cr} и A_O – соответственно атомные массы железа, хрома и кислорода.

Для Fe-Cr шпинели типа Cr₂FeO₄ величина $\alpha=0,714$, которая близка к величине $\alpha_{Fe}=0,724$ в магнетите Fe₃O₄.

Однако следует отметить, что определение средней глубины равномерной коррозии h_{cp} и величины коррозионных потерь металла q_M по выражениям (7) и (8) практически невозможно по причине, как частичного скола и осыпания оксидных пленок с поверхности образцов в процессе коррозионных испытаний, так и диссоциации оксидов при понижении концентрации кислорода в свинце. Кроме того, для расчета этих величин h_{cp} и q_M требуется знание фазового состава и плотности оксидов, образующихся на поверхности образцов сталей данного состава и в данной коррозионной среде.

Основным преимуществом металлографического способа является его относительная простота. При использовании этого метода не требуется удаления с поверхности образцов ни остатков ТЖМТ, ни оксидных пленок, а требуется только качественная подготовка металлографических шлифов. Кроме того, он позволяет проводить исследования структурного состояния оксидных пленок методами оптической металлографии и растровой электронной микроскопии и определения их элементного состава методами микрозондового рентгеноспектрального анализа.

Недостатками способа являются: его локальность (исследование образцов только в определенном сечении), необходимость знания фазового состава и плотности оксидных пленок при проведении расчетов по определению глубины проникновения коррозии в металл, невозможность определения выноса продуктов коррозии сталей в ТЖМТ, имеющего место в процессе коррозионных испытаний. Металлографический способ применим только в случае отсутствия скола оксидных пленок с поверхности образцов в процессе коррозионных испытаний или диссоциации оксидов, входящих в состав оксидных пленок, формирующихся на поверхности образцов.

Металлографический способ является наименее информативным в отношении количественной характеристики коррозионного поведения сталей в свинце, а в большинстве случаев и способен приводить к искаженным (заниженным) значениям показателей коррозии. Это обусловлено тем, что в большинстве выполненных экспериментов выявлены явления скола и осыпания продуктов коррозии с поверхности образцов в процессе проведения коррозионных испытаний, а также диссоциации магнетита Fe₃O₄ наименее стойкого оксида стали в свинце с пониженной концентрацией кислорода, которые в итоге приводят к заниженным измеряемым значениям толщины оксидных пленок на поверхности образцов.

Металлографический способ также относится разрушающим способам, приводящим к необратимому разрушению исследуемых образцов.

1.2.4. Характеристика геометрического метода определения показателей коррозии

Модификация геометрического метода путем дополнения его операциями измерения толщины оксидной пленки (в тех же сечениях, что и толщины образцов) позволяет определять все необходимые показатели коррозии сталей в ТЖМТ, такие как локальная и средняя глубина коррозии (определяемых с использованием выражений, приведенных в [8]), средние значения коррозионных потерь металла q_{Γ} , локальная δ_i и средняя толщина оксидной пленки δ_{cp} , а также и вынос продуктов коррозии в свинец W с использованием следующих выражений:

– для средней толщины оксидной пленки

$$\delta_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \delta_i}{n}, \quad (11)$$

– для средних значений коррозионных потерь металла (в г/м²) по выражению

$$q_{\Gamma} = h_{cp} \cdot \rho_{Me}, \quad (12)$$

– для выноса продуктов коррозии в свинец (в г/м²) по следующему выражению

$$W = h_{cp} \cdot \rho_{Me} - \alpha_{Me} \cdot \delta_{cp} \cdot \rho_{ок}. \quad (13)$$

Таким образом, модифицированный геометрический способ определения показателей коррозии основан на совокупности измерений толщины металла образцов до и после коррозионных испытаний, а также измерений толщины оксидных пленок и слоя внутреннего окисления. Как и металлографический метод этот способ требует подготовки металлографических шлифов на образцах в состоянии до и после коррозионных испытаний. При этом подготовка шлифов на образцах, подвергнутых коррозионным испытаниям, желательна в сечении, близком к сечению, в котором проводились измерения толщин образцов до начала коррозионных испытаний. При использовании этого метода не требуется удаления с поверхности образцов ни остатков ТЖМТ, ни оксидных пленок, а требуется только качественная подготовка металлографических шлифов. Кроме того, он позволяет проводить исследования структурного состояния оксидных пленок методами оптической металлографии и растровой электронной микроскопии и определения их элементного состава методами микрозондового рентгеноспектрального анализа. Помимо этого, геометрический способ позволяет определять все показатели коррозии и измерять глубины слоев внутреннего окисления и глубину локальных видов коррозии.

Геометрический способ определения показателей коррозии является наиболее универсальным, так как он применим как для равномерных, так и локальных видов коррозии. Геометрический метод также относится разрушающим способам исследований и приводит к необратимому разрушению исследуемых образцов.

1.2.5. Характеристика денсиметрического способа определения показателей коррозии

В АО «ИРМ» разработан новый неразрушающий способ определения показателей коррозии сталей в свинце, содержащем кислород, защищенный патентом на изобретение [11]. Способ (названный как денсиметрический) основан на измерении массы и плотности образцов до и после коррозионных испытаний и позволяет определять все показатели коррозии стали в свинце в соответствии с выражениями:

$$q = S^{-1} \left[m_o - \frac{m_1 \cdot \rho_{Me} \cdot (\rho_{ок} - \rho_{cp})}{\rho_{cp} \cdot (\rho_{ок} - \rho_{Me})} \right], \quad (14)$$

$$h = S^{-1} \cdot \rho_{Me}^{-1} \left[m_o - \frac{m_1 \cdot \rho_{Me} \cdot (\rho_{ок} - \rho_{ср})}{\rho_{ср} \cdot (\rho_{ок} - \rho_{Me})} \right], \quad (15)$$

$$\delta = \frac{m_1 \cdot (\rho_{Me} - \rho_{ср})}{S \cdot \rho_{ср} \cdot (\rho_{Me} - \rho_{ок})}, \quad (16)$$

$$W = S^{-1} \left[m_o - m_1 \left\{ 1 - \frac{\alpha \cdot \rho_{ок} \cdot (\rho_{Me} - \rho_{ср})}{\rho_{ср} \cdot (\rho_{Me} - \rho_{ок})} \right\} \right], \quad (17)$$

где q – коррозионные потери металла, г/м²; S – площадь поверхности образца, м²; m_0 – масса образца до испытаний, г; m_1 – масса образца после испытаний (с продуктами коррозии, но без свинца), г; ρ_{Me} – плотность металла (плотность образца до испытаний), г/см³; $\rho_{ок}$ – плотность оксидной пленки, г/см³; $\rho_{ср}$ – средняя плотность образца после испытаний с ПК, но без остатков свинца, г/см³; h – средняя глубина равномерной коррозии, мкм; δ – толщина оксидной пленки, мкм; W – вынос ПК в Pb (в пересчете на металл), г/м²; α – доля металла в оксидной пленке, определяемая выражениями (9) и (10) в зависимости от состава оксидной пленки, отн.ед.

Преимуществами денсиметрического способа является:

- его универсальность, позволяющая простыми технологическими операциями (измерениями массы и плотности до и после испытаний) получать данные, позволяющие оценивать весь набор коррозионных характеристик сталей в свинце;
- сохранение целостности образца после испытаний, что позволяет использовать его, как для продолжения коррозионных испытаний и получении кинетической зависимости, так и проведения с ним дальнейших исследований различными методами.

К недостаткам данного способа следует необходимость удаления остатков свинца с поверхности образца до приемлемого уровня, а также необходимость знания (или определения) фазового состава и плотности оксидных пленок.

1.2. Статистический анализ используемых на практике способов определения показателей коррозии сталей в ТЖМТ

В литературе приводятся данные по более 320 экспериментам по исследованию коррозионного поведения сталей в свинце, включая обзорные статьи и работы по разработке моделей коррозии. Была проведена статистическая обработка этих данных, результаты которой приведены в виде диаграммы на рис. 1.

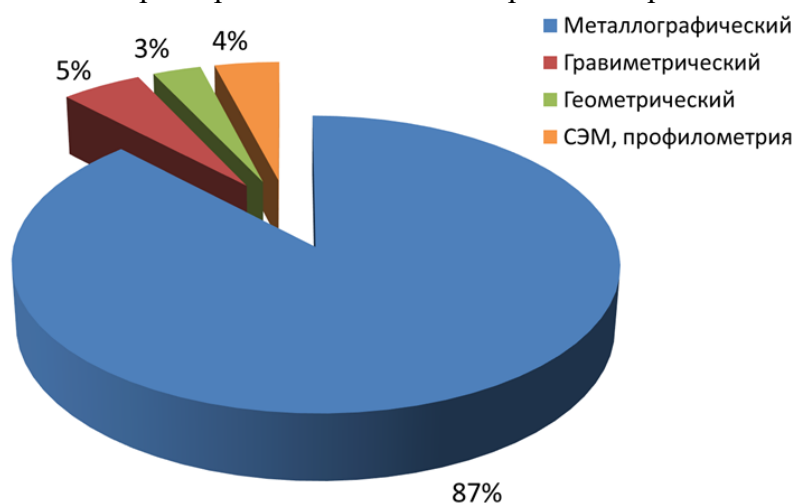


Рис. 1. Диаграмма, показывающая количественную характеристику используемых на практике способов определения показателей коррозии сталей в свинце

При проведении этой обработки не учитывались методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского фазового анализа и микронзондового рентгеноспектрального анализа, которые одновременно использовались с другими методами количественного определения показателей коррозии. Однако они учитывались в тех случаях, когда с их помощью производилась оценка очень тонких пленок оксидов нанометрового размера.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, наиболее популярным способом исследования коррозионного поведения сталей в Рb является металлографический, он использовался в ~87 % всех выполненных на данный момент экспериментах.

Гравиметрический способ занимает второе место, однако он использовался всего в ~5 % выполненных экспериментах. При этом практически во всех этих случаях фиксировались только качественные изменения массы образцов, практически не дающих никакой полезной информации о количественных величинах коррозионного поведения сталей в свинце.

В ~3 % выполненных работ по исследованию коррозионного поведения сталей в свинце был применен геометрический способ определения показателей коррозии.

В оставшихся ~4 % использовались преимущественно качественные методы сканирующей электронной микроскопии, профилометрии при определении характеристик фреттинг-износа и импедансной спектроскопии при оценке качества очень тонких оксидов.

Таким образом, согласно этим данным основной объем экспериментальных данных по определению количественных характеристик коррозии сталей в Рb были получены с использованием только одного металлографического способа, основанного на измерении толщины оксидной пленки. С учетом приведенных выше характеристик, преимуществ и недостатков этого способа, можно сказать, что на сегодняшний день нет сведений, позволяющих полностью проводить достоверную количественную оценку показателей коррозии сталей в свинце (да и в свинцово-висмутовой эвтектике тоже), таких как глубина коррозии, коррозионные потери металла и вынос ПК в ТЖМТ.

Однако справедливости ради, следует сказать, что в отношении последнего показателя (выноса ПК в ТЖМТ) всё-таки имеется одна статья сотрудников ФЭИ по расчетной оценке выноса ПК в теплоноситель [12]. Для оценки выноса ПК в СВЭ (в пересчете на металл) авторами работы [12] были использованы данные по толщине оксидной пленки и по привесам образцов на единицу поверхности, приведенные в работе [10]. Результаты соответствующих расчетов представлены ниже:

- для образцов стали D-9 (легированная, аустенитная сталь, содержащая 13,6 % Cr и 13,6 % Ni) в виде труб при экспонировании в СВТ с концентрацией кислорода $(3-5) \cdot 10^{-6}$ мас. % в течение 1000–3000 часов при температурах 460 и 550 °С рассчитанные значения выноса ПК в СВЭ (в пересчете на Me) составили от 15 до 24 %;

- для стали 316 (легированная, аустенитная сталь с содержанием ~16–18 % Cr и ~10–18 % Ni), экспонировавшейся в этих же условиях, полученные значения составили от 27 до 39 %;

- для образцов стали Т-91 (легированная ферритно-мартенситная сталь, содержащая ~8 % Cr) при экспонировании в СВЭ с концентрацией кислорода $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %: $W \approx 21$ %, ($T = 460$ °С, $t = 1500$ ч) и $W \approx 5$ % ($T = 400$ °С, $t = 3000$ ч).

Кроме того, авторами работы [11] была проведена аналогичная оценка выноса ПК ферритно-мартенситных и аустенитных сталей ЭП-823, ЭИ-852 без обработки поверхности, ЭИ-852 с имплантацией Cr, ЭИ-852 с имплантацией La, ЭИ-732, 015Х16Н15МЗТ, ЭП-900, ЭП-38 в свинцовом теплоносителе (параметры испытаний не приводятся, однако использованные значения толщины оксидной пленки имеют довольно высокие величины и варьируются в широких пределах от 56 до 158 мкм, что

может свидетельствовать о довольно высоких температурах испытаний и, возможно, о высоком содержании кислорода в Pb на уровне насыщения). Определение выноса ПК в Pb проводилось с использованием данных по толщине оксидной пленки и по измерению толщины образцов после испытаний. Расчетные значения выноса ПК в Pb (в пересчете на металл) составили [12]:

- для стали ЭП-823 – в пределах от 30 до 45 %;
- для стали ЭИ-852 без обработки поверхности – в пределах от 21 до 44 %;
- для стали ЭИ-852 с имплантацией Cr и La – в обоих случаях 49 %;
- для стали ЭИ-732 – в пределах от 21 до 24 %;
- для стали 015X16H15M3T – в пределах от 17 до 39 %;
- для стали ЭП-900 – в пределах от 34 до 38 %;
- для стали ЭП-38 – 45 %.

Данные работы [12] однозначно свидетельствуют, что в зависимости от условий коррозионных испытаний и состава сталей, вынос ПК в теплоноситель (Pb, СВЭ) может составлять весьма ощутимую величину от ~14 до ~49 %.

Таким образом, не учет выноса ПК в коррозионную среду, как при планировании проведения коррозионных испытаний, так и при проведении последующих операций по определению показателей коррозии может негативно сказаться на проведении прогнозных оценок коррозионного поведения сталей в ТЖМТ, при выборе и обосновании конструкционных материалов для РУ нового поколения, так и при количественной оценке образования шламов в контуре РУ и т.д.

2. Анализ полноты и достоверности определения показателей коррозии сталей в ТЖМТ по измерениям толщины оксидной пленки

В качестве характерного индикатора, иллюстрирующего особенности протекания коррозионных процессов в свинце (а также в СВЭ), содержащем кислород, с которыми требуются особые методы определения показателей коррозии кроме определения толщины оксидной пленки, выбрана работа [13].

В этой работе, в частности, приведены данные по коррозионным испытаниям ферритно-мартенситной стали ЭП-823 в свинцовой петле при температуре 610–625 °С с потоком Pb 2 м/с и содержанием кислорода в свинце равным $(1-4) \cdot 10^{-6}$ масс. % и перепадом температур между горячим и холодным участками петли ~200 °С. По всей вероятности, планирование проведения коррозионных испытаний проводилось с использованием диаграмм Эллингема–Ричардсона, приведенных на рис. 2. В соответствии с диаграммой Эллингема–Ричардсона для Pb по условиям испытаний сталь ЭП-823 должна была находиться в области образования двухслойных оксидных пленок, состоящих из магнетита и FeCr-шпинели (см. рис. 2.б). Следует отметить, что и область эксплуатации твэлов РУ БРЕСТ-ОД-300 (прямоугольная область, отмеченная на рис. 2.б голубым цветом) согласно данным диаграммы Эллингема–Ричардсона также соответствует области устойчивости двухфазных оксидных пленок из Fe_3O_4 и Cr_2FeO_4 , так как располагается выше линии равновесия $\text{Fe} + \text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (рис. 2.б).

Однако на самом деле большое число экспериментальных данных для ферритно-мартенситной стали ЭП-823 и ее аналогов показывает, что в ряде случаев, когда происходило образование однослойных оксидных пленок на этих сталях, параметры этих испытаний соответствовали области на диаграмме Эллингема–Ричардсона, расположенной выше линий равновесия $\text{Fe(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{FeO(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (незалитые круги на рис. 2.б), т.е. области одновременного существования оксидных фаз Fe_3O_4 и Cr_2FeO_4 . Такое различие, вероятно, обусловлено тем, что диаграмма Эллингема–Ричардсона является механистическим наложением двух диаграмм (температурной зависимости ΔG реакций типа $\text{Me} + \text{O} \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y$ и зависимости $\Delta G = RT \ln(P_{\text{O}_2})$ от температуры).

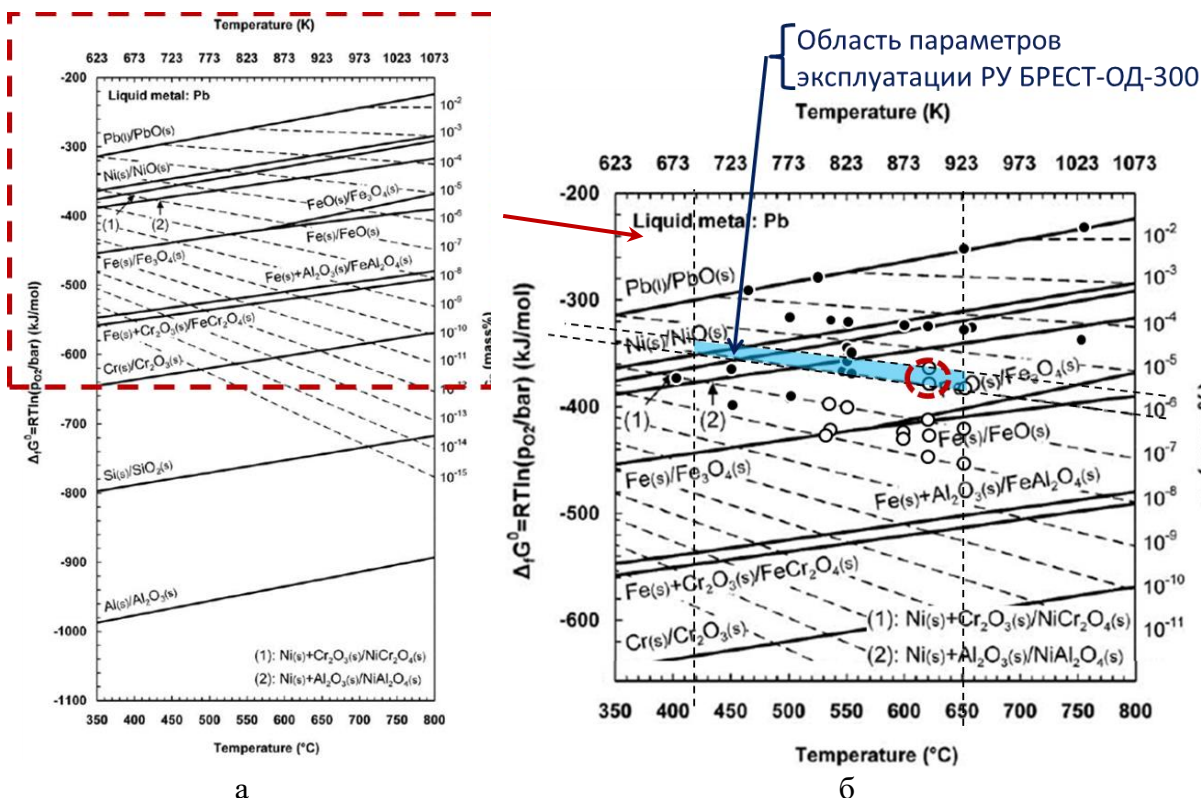


Рис. 2. Диаграмма Эллингема–Ричардсона (а) и ее фрагмент (б) с нанесенными областями параметров эксплуатации твэлов РУ БРЕСТ-ОД-300 (голубая область) и параметров коррозионных испытаний, соответствующих работе [12] (область, обведенная красным кругом). Черные круги – экспериментальные точки с двухслойной оксидной пленкой, незаполненные круги соответствуют экспериментальным точкам с однослойной оксидной пленкой.

В работе [14] были проведены более точные термодинамические расчеты равновесия оксидных фаз, которые учитывали активности кислорода и элементов стали в расплаве свинца и которые устраняли вышеуказанное различие, свойственное диаграмме Эллингема–Ричардсона для Pb. Полученная с использованием этих расчетов диаграмма, характеризующая устойчивость оксидных фаз основных элементов сталей, в зависимости от температуры и содержания кислорода в Pb приведена на рис. 3. Там же нанесена область, соответствующая параметрам эксплуатации оболочек твэлов РУ БРЕСТ-ОД-300: по температуре от 420 до 650 °C и по содержанию кислорода от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ мас. %. (прямоугольная область). В отличие от диаграммы Эллингема–Ричардсона прослеживается четкое разделение массива экспериментальных данных по строению оксидной пленки: символы (круги, закрашенные синим цветом), соответствующие двухслойным оксидным пленкам, располагаются выше линии равновесия $\text{Fe} + \text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, а соответствующие однослойным – (незаполненные круги), располагаются ниже этой линии.

Согласно данным, приведенным на рис. 3 на поверхностях оболочек твэлов с температурой до ~570 °C возможно образование двухслойной оксидной пленки, состоящей из магнетита Fe_3O_4 и железо-хромистой шпинели Cr_2FeO_4 .

При температуре > 570 °C в зависимости от содержания кислорода на поверхности оболочек твэлов возможно образование двух областей, условно представляющих собой треугольную форму. В нижнем треугольнике с координатами вершин D (570 °C – $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %) – B (650 °C – $4 \cdot 10^{-6}$ мас. %) – C (650 °C – $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %) возможно образование только однослойной оксидной пленки из Cr_2FeO_4 . В верхнем треугольнике с координатами вершин D (570 °C – $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %) – A (570 °C – $4 \cdot 10^{-6}$ мас. %) –

–В (650 °С– $4 \cdot 10^{-6}$ мас. %) возможно образование двухслойной оксидной пленки, состоящей из Fe_3O_4 и Cr_2FeO_4 .

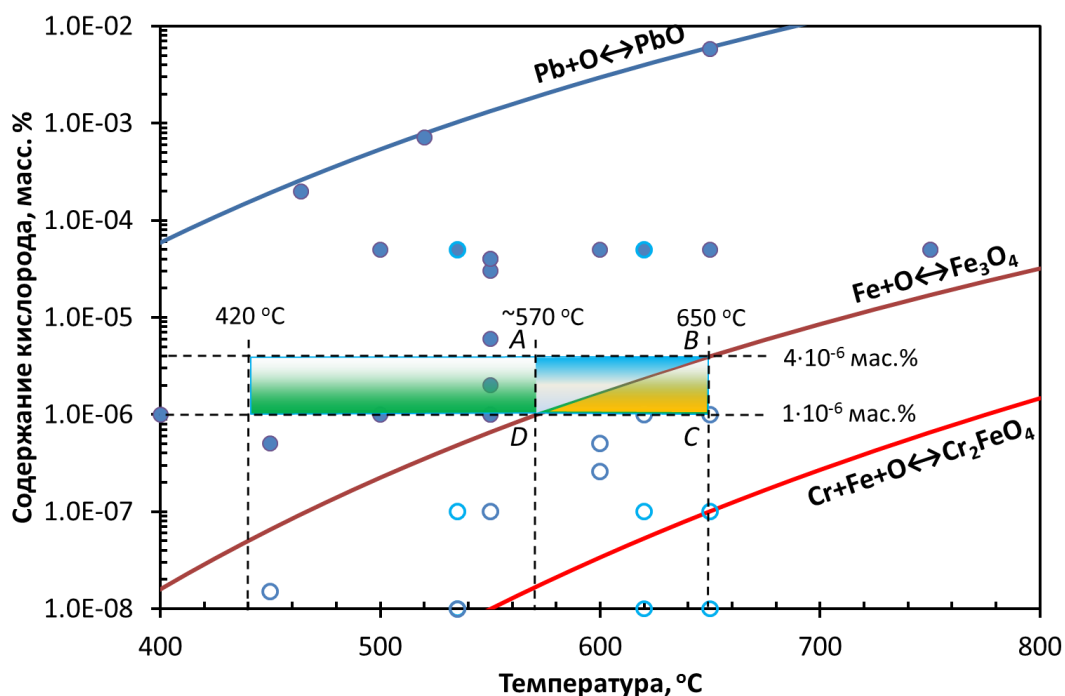


Рис. 3. Диаграмма, характеризующая устойчивость оксидных фаз основных элементов, входящих в состав сталей, в зависимости от температуры и содержания кислорода: залитые круги соответствуют двухслойным оксидным пленкам из Fe_3O_4 и Cr_2FeO_4 ; незалитые круги соответствуют однослойным оксидным пленкам из Cr_2FeO_4

Из анализа литературных данных по исследованию коррозии сталей в ТЖМТ, опираясь только на данные определения толщины оксидных пленок, можно прийти к парадоксальным выводам, что коррозия стали в свинце, содержащем кислород, практически отсутствует или находится на одном уровне в течение длительного времени. Такие выводы сделаны авторами работы [13], на основании своих данных, полученных при исследовании ферритно-мартенситной стали ЭП-823Ш в потоке свинца с температурой 610–625 °С и концентрацией кислорода $(1\text{--}4) \cdot 10^{-6}$ мас. % в течение испытаний от 1000 до 16672 ч. Результаты этой работы можно рассматривать как «классический» пример, подтверждающей недостаточность получаемой информации о коррозионном поведении сталей в ТЖМТ, опираясь только на измерениях толщины оксидной пленки.

На рис. 4 приведены результаты анализа полученных в работе [13] данных с объяснением возможных причин своеобразного изменения толщины оксидной пленки в ходе проведения эксперимента.

Во-первых, область для проведения эксперимента ($T=610\text{--}625$ °С и $[\text{C}_\text{O}]=(1\text{--}4) \cdot 10^{-6}$ мас. %) была выбрана некорректно. Так, согласно данным рис. 4, область проведения эксперимента своей центральной частью строго попадает на границу равновесия $\text{Fe}+\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, приводя тем самым к делению ее на две подобласти с разными условиями по механизмам протекания коррозии стали в свинце, содержащем кислород. В верхней части коррозия протекает с образованием двухслойной оксидной пленки, состоящей из магнетита Fe_3O_4 и железо-хромистой шпинели Cr_2FeO_4 , а в нижней – коррозия протекает с формированием однослойной оксидной пленки из шпинели Cr_2FeO_4 с одновременным растворением (диссоциацией) слоя магнетита, образовавшегося при нахождении стали в верхней области испытаний. Таким образом, в процессе испытаний происходило периодическое образование-растворение магнетита

с монотонным ростом слоя шпинели. Этим и объясняется немонотонный характер изменения толщины оксидной пленки со временем испытаний, полученный в работе [13] (см. рис. 4, верхний график).

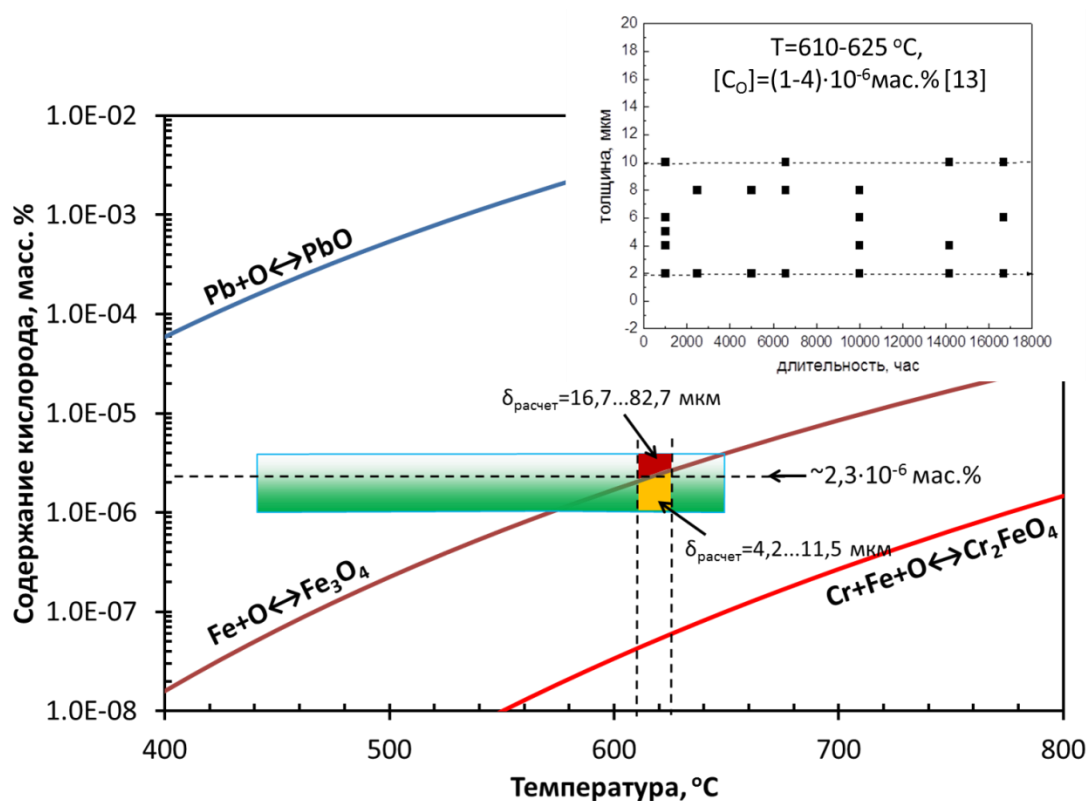


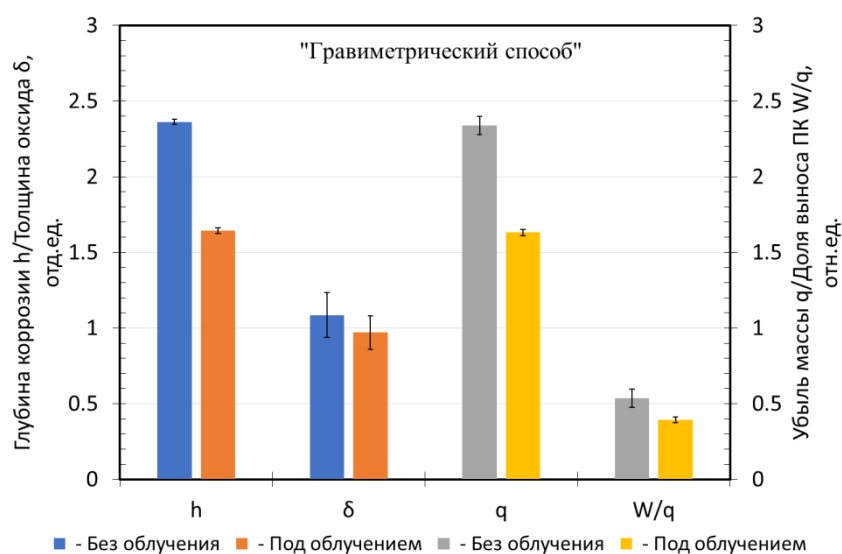
Рис. 4. Анализ данных работы [13] с учетом термодинамической стабильности оксидов Fe_3O_4 и Cr_2FeO_4 в системе Pb-O

Избежать таких вариантов развития коррозионных процессов авторам работы [13] было практически невозможно, так как используемые ими при планировании эксперимента диаграммы Эллингхема–Ричардсона, которые как отмечалось выше, являясь механистическим совмещением двух диаграмм, не дают четкого разграничения по границам областей существования оксидных фаз в зависимости от температуры и содержания кислорода.

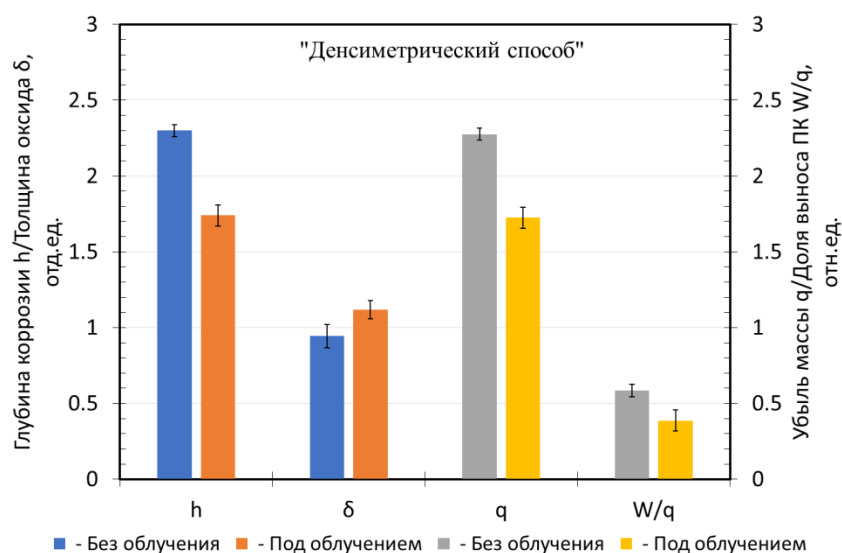
Во-вторых, если бы сталь ЭП-823Ш находилась в процессе эксперимента в диапазоне концентраций кислорода от $\sim 2,3 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ мас. %, то на ее поверхности (в соответствии с расчетами по эмпирической модели коррозии [14]) при $T=610\text{--}625^\circ\text{C}$ сформировалась бы двухслойная оксидная пленка с монотонно возрастающей толщиной от $\sim 16,7$ мкм после 1000 часов до $\sim 82,7$ мкм к концу 16772 ч испытаний (рис. 4). А так на поверхности стали фиксировалось наличие оксидной пленки переменной толщины от 2 до 10 мкм, значения которых хорошо коррелируют с данными расчетов по той же эмпирической модели коррозии [14], которые находятся в пределах от $\sim 4,2$ до 11,5 мкм для области с диапазоном изменения концентраций кислорода от $1 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 2,3 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Таким образом, отсутствие в работе [13] средневзвешенных значений параметров испытаний (приводятся только диапазоны по температуре и содержанию кислорода), не позволяет четко соотнести к какой области испытаний (по температуре и содержанию кислорода) соответствуют экспериментальные данные измеряемым значениям толщины оксидной пленки.

3. Сравнительный анализ показателей коррозии стали ЭП-823Ш при 570 °С в свинце, определяемых с использованием различных способов

В АО «ИРМ» при проведении исследований влияния реакторного облучения на коррозию ферритно-мартенситной стали ЭП-823Ш в свинце для полной характеристики ее коррозионного поведения используются три основных способа, способных определять все показатели коррозии. Это так называемые способы: гравиметрический, денсиметрический и геометрический. Традиционно используемый в литературе металлографический способ автоматически используется при выполнении геометрического способа. Результаты определения всеми вышеуказанными способами показателей коррозии стали ЭП-823Ш, испытанной в течение 1113 ч при 570 ± 10 °С в потоке свинца с $v \approx 0,2$ м/с и содержанием кислорода $(1,8-3,0) \cdot 10^{-6}$ мас.% в реакторных и вне реакторных условиях, приведены на рис. 5 и 6 (данные приведены в относительных единицах по отношению к данным базового металлографического способа).

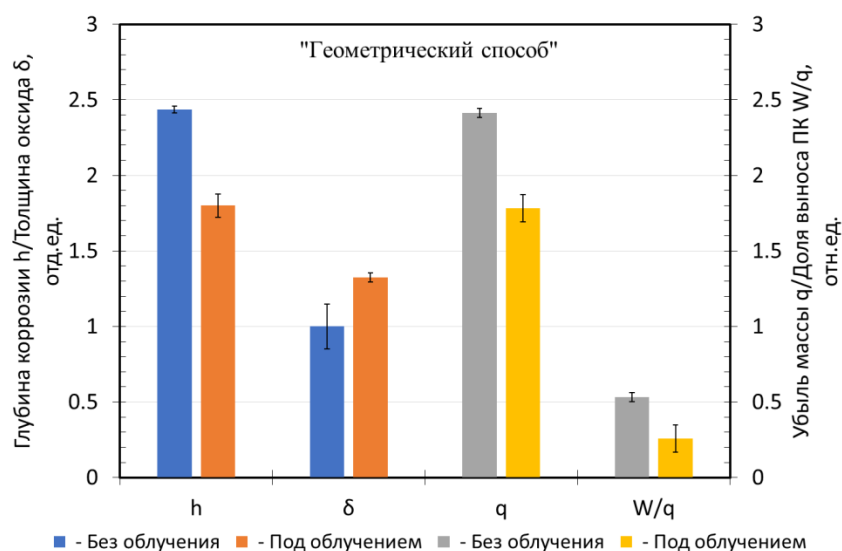


а

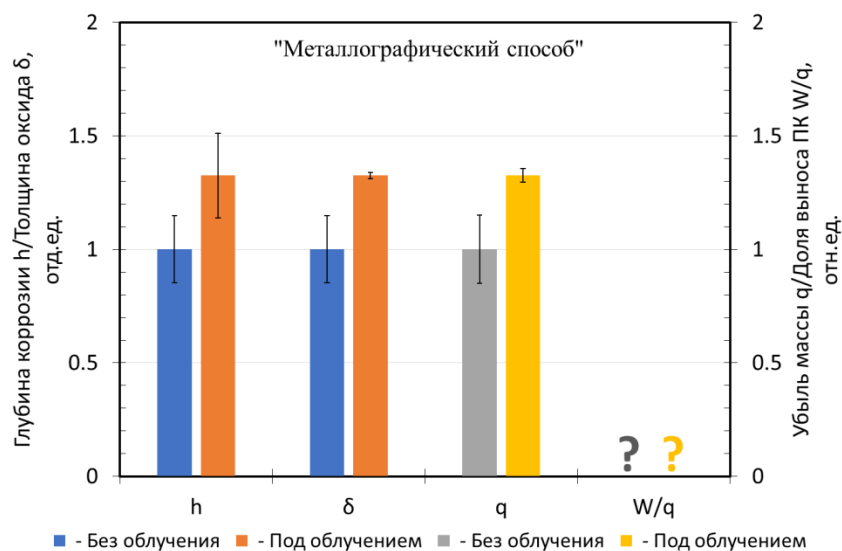


б

Рис. 5. Результаты определения гравиметрическим (а) и денсиметрическим (б) способами показателей коррозии стали ЭП-823Ш, испытанной в течение 1113 ч при 570 ± 10 °С в потоке свинца с $v \approx 0,2$ м/с и содержанием кислорода $(1,8-3,0) \cdot 10^{-6}$ мас.% в реакторных и вне реакторных условиях



а



б

Рис. 6. Результаты определения геометрическим (а) и металлографическим (б) способами показателей коррозии стали ЭП-823Ш, испытанной в течение 1113 ч при 570 ± 10 °С в потоке свинца с $v \approx 0,2$ м/с и содержанием кислорода $(1,8-3,0) \cdot 10^{-6}$ мас. % в реакторных и вне реакторных условиях

Согласно данным, приведенным на рис. 5 и 6.а все три способа (гравиметрический, денсиметрический и геометрический) позволяют определять весь набор показателей коррозии, необходимый для полной характеристики коррозионного поведения стали ЭП-823Ш (и других сталей) в свинцовом теплоносителе, содержащем кислород. Определяемые с их помощью значения показателей коррозии имеют хорошую сходимость между собой. В то время, как традиционно используемый в литературе, металлографический способ позволяет достоверно определять лишь только толщину слоя оксидной пленки, занижая определяемые значения коррозионных потерь массы металла и глубины коррозии и не позволяет определять вынос продуктов коррозии в свинец.

Следует отметить, что наиболее информативным является геометрический способ определения показателей коррозии, так как он помимо, вышеупомянутых характеристик коррозии позволяет определять толщину слоя внутреннего окисления и глубину

локальных видов коррозии. Однако он имеет достаточно высокую относительную погрешность определения показателей коррозии при малых значениях глубины коррозии и толщины оксидной пленки (при h и $\delta < \sim 3$ мкм). Поэтому рекомендуется использование геометрического способа в комбинации с гравиметрическим или денсиметрическим способами.

Заключение

Проведенным статистическим анализом данных литературных источников установлено, что основным способом исследования коррозионного поведения сталей в свинце, содержащем кислород, является метод измерения толщины оксидной пленки (в 87 % случаев) и только в ~ 4 и ~ 3 % случаев используются соответственно гравиметрический и геометрические методы.

Проведен сравнительный анализ различных способов (металлографический, гравиметрический, геометрический и денсиметрический) с точки зрения возможности применения для определения показателей коррозии сталей в свинце, содержащем кислород.

Показано, что три способа (гравиметрический, геометрический и денсиметрический) позволяют определять весь набор характеристик коррозии сталей в свинце, таких как глубина коррозии, коррозионные потери металла, толщина оксидной пленки и вынос продуктов коррозии в свинец. Из них наиболее информативным является геометрический способ, который позволяет дополнительно определять толщину слоя внутреннего окисления и глубину локальных видов коррозии.

Показано, что использование только одного металлографического способа, основанного на измерении толщины оксидной пленки, может привести к искаженным данным о коррозионном поведении сталей в свинце, содержащем кислород.

Рекомендуется использование геометрического способа в комбинации с гравиметрическим или денсиметрическим способами для исследований коррозионного поведения сталей в ТЖМТ, содержащем кислород.

Список литературы

1. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Скупов М.В. Перспективы использования нитридного топлива для реакторов на быстрых нейтронах с замкнутым топливным циклом // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов III международной научно-технической конференции. – М.: ОАО «НИКИЭТ», 2014. – Т.1. – С. 61–70.
2. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60. // J. of Nucl. Mater., 2004. – Vol. 329–333. – P. 314–318.
3. ГОСТ 9.106-2021. Межгосударственный стандарт. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозия металлов. Термины и определения. – М.: Институт стандартизации, 2022. – 16 с.
4. 20 ISO 8044:2020. International standard. Corrosion of metals and alloys – Vocabulary. – Switzerland, 2020. – 25 p.
5. ГОСТ 21910-76. Металлы. Характеристики жаростойкости. Наименования, определения, расчетные формулы и единицы величин. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 14 с.
6. Морозов И.К., Громова А.И., Герасимов В.В., Кучеряев В.А., Демидова В.В. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов /. – М.: Атомиздат, 1975. – 280 с.

7. *Крицкий В.Г.* Проблемы коррозии и водно-химические режимы АЭС. – С.-Пб.: СИНТО, 1996. – 264 с.
8. ГОСТ 6130-71. Металлы. Методы определения жаростойкости. – М.: Госкомстандарт, 1971. – 14 с.
9. *Schroer C., Voß Z., Novotny J., Konys J.* Quantification of the Degradation of Steels Exposed to Liquid Lead-Bismuth Eutectic. FZKA 7224. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe: 2006. – 23 p.
10. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies: 2015 Edition. – Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-operation and Development. – 949 p.
11. *Голосов О.А., Козлова А.А., Хвостов С.С.* Способ определения скорости коррозии сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях, содержащих кислород // Патент РФ № 2794066 (RU). МПК G01N 17/00. Опубл. 11.04.2023. Бюл. № 11.
12. *Ниязов С.А.С., Иванов К.Д., Лаврова О.В.* Результаты численных оценок потерь компонентов сталей в тяжелые теплоносители // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – Вып. 2. – С. 138–143.
13. *Русанов А.Е., Биржевой Г.А., Левин О.Э., Лысова Г.В., Сугоняев В.Н., Шулепин С.В.* Результаты исследования коррозионной стойкости оболочек твэлов из стали ЭП823 после испытаний в потоке Pb теплоносителя // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики, третья международная научно-техническая конференция: доклады. – М.: ОАО «НИКИЭТ». 2014. – Т. 1. – С. 421–432.
14. *Голосов О.А., Николкин В.Н., Бахтина Е.А.* Модель коррозии сталей в свинце // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов IV международной научно-технической конференции. – М.: ОАО «НИКИЭТ», 2016. – Т.1. – С. 350–362.