

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В СВИНЦЕ

О.А. Голосов*, В.Н. Николкин, Е.А. Бахтина, С.С. Хвостов

АО «Институт реакторных материалов», Заречный, Россия

*e-mail: golosov_oa@irmatom.ru

Одним из основных факторов, определяющих работоспособность конструкций РУ БРЕСТ-ОД-300, является коррозионная стойкость конструкционных материалов (КМ) в свинцовом тяжелом жидкометаллическом теплоносителе (ТЖМТ), содержащем кислород в определенных количествах. В качестве материала оболочек твэлов предполагается использование ферритно-мартенситной стали 16X12МВСФБР (ЭП-823Ш), в качестве материала основного оборудования, контактирующего с ТЖМТ, – аустенитной хромоникелевой стали 10X15Н9СЗБ1 (ЭП-302Ш) и в качестве материала теплообменного оборудования – ферритно-мартенситной стали 10X9НСМФБ. Оболочки твэлов должны быть работоспособными при температурах ТЖМТ 420-650 °С в течение 5 лет при максимальной повреждающей дозе 130 сна, материалы основного и теплообменного оборудования – при температуре 420-540 °С в течение назначенного срока 30 лет эксплуатации РУ БРЕСТ-ОД-300.

В литературе накоплен большой объем экспериментальных данных по исследованию коррозионного поведения сталей в свинцовом теплоносителе [1–18]. Эти данные разрознены и направлены на изучение качества и состава оксидных пленок на поверхности сталей. Имеется лишь одна обзорная статья, представляющая результаты коррозионных испытаний сталей в свинце и свинцово-висмутовой эвтектике без их сравнительного анализа [1].

Предпринимались попытки разработки моделей коррозии сталей в расплавах свинца и его сплавов [19–22]. Основой моделей являются положения диффузионной кинетики и растворения/осаждения частиц продуктов коррозии сталей в потоках расплавов свинца. Для согласования расчетных значений коррозии с экспериментальными результатами в расчетные выражения моделей входят константы, значения которых различны для разных сталей. Это ограничивает практическую применимость вышеуказанных моделей применительно к КМ и параметрам их эксплуатации в РУ БРЕСТ-ОД-300. Для обоснования работоспособности КМ в РУ БРЕСТ-ОД-300 с коррозионной точки необходимо иметь прогнозные оценки коррозионного поведения сталей на весь ресурс их работы в довольно широких пределах изменения эксплуатационных параметров. Поэтому разработка моделей коррозии сталей в свинцовом теплоносителе является актуальной задачей.

В настоящей работе предложена полуэмпирическая модель коррозии сталей в свинце, основанная на экспериментальных результатах.

Для получения полуэмпирического выражения изменения толщины оксидной пленки (ОП), образующейся на поверхности сталей в свинцовом теплоносителе, содержащем кислород, исходили из представления

мультипликативной зависимости толщины ОП в виде произведения функций всех значимых параметров

$$\delta = f(t) \cdot f(T) \cdot f(C_{Cr}) \cdot f(C_{Ni}) \cdot f(C_{Si}) \cdot f(C_{Al}) \cdot f(C_O) \cdot f(v). \quad (1)$$

При этом предполагалось, что зависимость от времени определяется диффузионной кинетикой и имеет параболическую зависимость

$$\delta^2 = k \cdot t. \quad (2)$$

Константа параболического окисления зависит от температуры и имеет вид зависимости типа Аррениуса

$$k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT). \quad (3)$$

Зависимость толщины ОП от остальных параметров, входящих в выражение (1) (содержания легирующих элементов в стали Cr, Ni, Si, Al, концентрации кислорода в Pb и скорости свинца), принимается равной функциям степенного вида

$$\delta \approx f(C) = a_1 \cdot (C)^n, \quad (4)$$

$$\delta \approx f(v) = a_6 \cdot (v)^m, \quad (5)$$

где C - содержание легирующих элементов Cr, Ni, Si, Al в стали и концентрация кислорода в свинце выражены в % масс., а скорость свинца v - в м/с.

Экспериментальные результаты получены для широкого интервала изменения таких параметров как температура и содержание кислорода в свинце. С термодинамическими расчетами они попадают в три различные области существования оксидных фаз на поверхности сталей (рисунок 1).

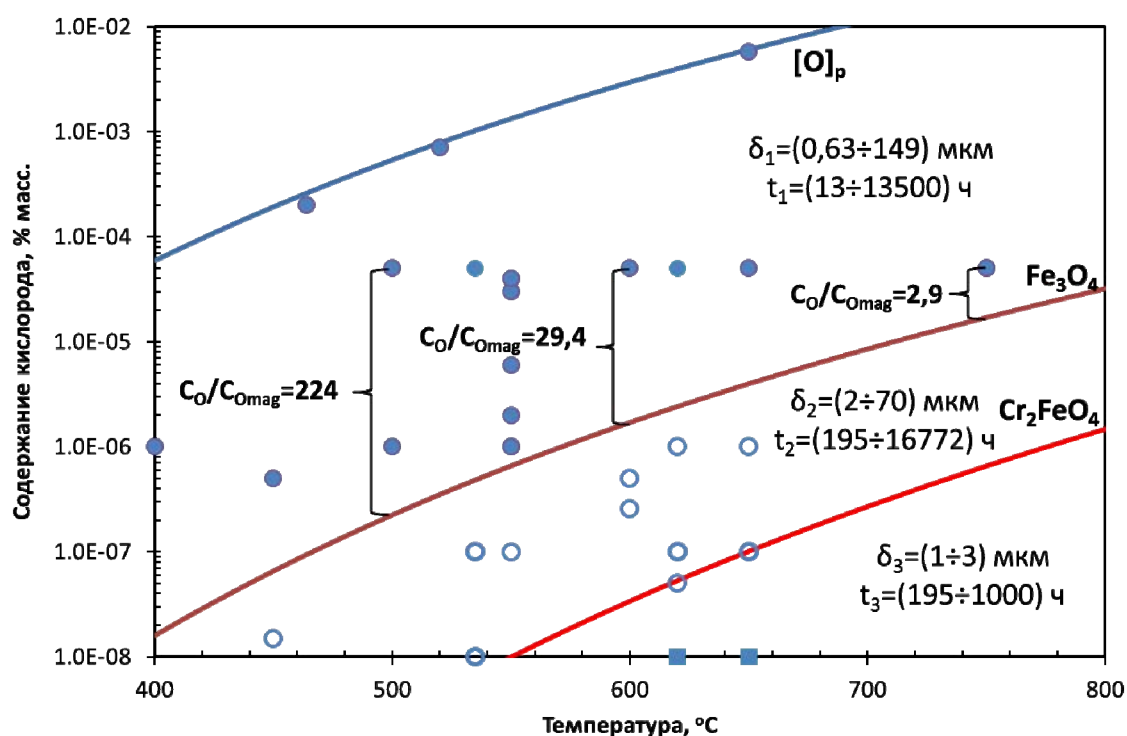


Рисунок. Области термодинамической стабильности оксидов и параметры испытаний сталей.

Основной массив данных (113 значений) попадает в область образования и стабильного существования на поверхности сталей двухслойных ОП, состоящих преимущественно из магнетита и железо-хромистой шпинели. Эта область располагается выше значений кислорода, соответствующих равновесию магнетита (рисунок 1). В экспериментах при параметрах, соответствующих этой области, были зафиксированы значения толщины ОП в пределах от 0,63 до 149 мкм при испытаниях 26 отечественных и зарубежных сталей широкого класса в диапазоне температур 400-750 °С, длительности испытаний от 13 до 13500 часов и концентрации O_2 от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1,9 \cdot 10^{-2}$ % масс.

Второй области, располагаемой между значениями кислорода, соответствующих равновесию магнетита и железо-хромистой шпинели, соответствует меньший, однако достаточно большой массив данных (40 значений), полученных на меньшем количестве сталей. В этой области значения толщины однослойной ОП находились в пределах от 2 до 70 мкм при испытаниях в диапазоне температур 450-650 °С и длительности испытаний от 195 до 16772 часов и концентрации кислорода от $1 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ % масс.

К третьей области, располагаемой ниже значений кислорода, соответствующих равновесию железо-хромистой шпинели, относится очень незначительное количество экспериментальных данных (всего 5 значений) для одной стали ЭП-823 с толщиной ОП от 1 до 3 мкм, образующейся в локальных участках на поверхности при испытаниях в диапазоне температур 600-650 °С, и длительности испытаний от 195 до 1000 часов и концентрации кислорода от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ % масс.

Математическая обработка экспериментальных данных с использованием регрессионно-дисперсионного анализа в приближении принятых моделей дает следующие выражения:

для области $C_O > C_{Omag}$

$$\delta(C_O > C_{Omag}) = 5,87 \cdot 10^3 \cdot \exp(-7500/T) \cdot t^{0,5} \cdot (C_O / C_{Omag})^{0,15} \cdot (C_{Cr})^{-0,65} \cdot (C_{Ni})^{0,08} \cdot (C_{Si})^{-0,27} \cdot (C_{Al})^{-0,15} \cdot \nu^{0,23}; \quad R^2 = 0,99; \quad n = 66 \quad (5)$$

для области $C_{Omag} > C_O > C_{Osp}$

$$\delta(C_{Omag} \geq C_O > C_{Osp}) = 1,24 \cdot \exp(-780/T) \cdot t^{0,35} \cdot (C_{Cr})^{-0,63} \cdot (C_{Si})^{-0,18} \cdot \nu^{2,25}; \quad R^2 = 0,99; \quad n = 28 \quad (6)$$

Согласно данным регрессионно-дисперсионного анализа наблюдаются высокие значения коэффициентов множественной регрессии R^2 , равные в обоих случаях 0,99 для обеих областей, что свидетельствует о тесной функциональной взаимосвязи толщин ОП, формирующихся на поверхности различных марок сталей в расплавах свинца, с параметрами испытаний и с содержанием легирующих элементов в сталях. Значимость критерия Фишера F , определенного при 95%-ной доверительной вероятности, свидетельствует об адекватности принятой модели (1) для описания изменения толщины ОП на сталях в расплавах свинца с параметрами испытаний и с содержанием в них

легирующих элементов. Значимость констант, входящих в уравнения (5) и (6), определенная по t -критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05, свидетельствуют о статистической значимости всех констант, входящих в уравнения (5) и (6).

При получении выражений (5) и (6) в качестве параметра функциональной зависимости толщины оксида от содержания кислорода в Pb использовался параметр, равный C_O/C_{Omag} и характеризующий степень пересыщения Pb по кислороду по сравнению с его равновесной концентрацией на линии равновесия магнетита при данной температуре.

Наблюдается высокая корреляция между экспериментальными значениями и расчетными данными, выполненными по выражениям (5) и (6), разница между этими величинами не превышает 25 %.

Одной из важных коррозионных характеристик сталей в Pb и, особенно, в неизотермических контурах является вынос продуктов коррозии (ПК) в теплоноситель. Эта характеристика экспериментально не исследовалась. Поэтому нами получено выражение для выноса ПК для области $C_O > C_{Omag}$

$$W(C_O > C_{Omag}) = 8,47 \cdot 10^4 \cdot \gamma \cdot \rho_{ok} \cdot \exp(-8600/T) \cdot t^{0,37} \cdot (C_O/C_{Omag})^{0,04} \cdot (C_{Cr})^{-1,08} \cdot (C_{Ni})^{0,13} \cdot (C_{Si})^{-0,30} \cdot (C_{Al})^{-0,13} \cdot \nu^{0,05}; \quad R^2 = 0,99; \quad n = 21 \quad (7)$$

где γ - коэффициент, равный массовому содержанию атомов металла в оксиде пленке, ρ_{ok} и ρ_{Me} – соответственно плотность оксидной пленки и стали.

Получение аналогичного выражения для области $C_{Osp} < C_O < C_{Omag}$ было проблематично по причине малого объема данных. Однако для этой области предполагается, что весь поток ионов Fe, участвующий в области $C_O > C_{Omag}$ в образовании внешнего слоя магнетита и выноса ПК, полностью переходил в Pb.

Список литературы

1. Zhang J. // J. Corrosion Science. 2009. V. 51. P. 1207–1227.
2. Fazio C., Benamati G., Martini C., Palombarini G. // J. Nucl. Mater. 2001, V. 296, P. 243–248.
3. Muller G., Schumacher G., Zimmermann F. // J. of Nucl. Mater. 2000. V. 278, P. 85–95.
4. Benamati G., Buttol P., Imbeni V., Martini C., Palombarini G. // J. of Nucl. Mater. 2000. V. 279, P. 308–316.
5. Eliseeva O.I., Tsisar V.P., Fedirko V.M., Matychak Y.S. // J. Mater. Science. 2004. V. 40 (2). P. 260–269.
6. Tsisar V.P., Eliseeva O.I., Fedirko V.M., Lopushans'syi V.A. // J. Mater. Science. 2003. V. 39 (4). P. 539–544.
7. Eliseeva O.I. Tsisar V.P. // J. Mater. Science. 2005. V. 41 (5). P. 603–608.
8. Fedirko V.M., Eliseeva O.I., Kalyandruk V.I., Lopushans'kyi V.A. // J. Mater. Science. 1997. V. 33 (3). P. 358–363.
9. Fedirko V.M., Eliseeva O.I., Kalyandruk V.I., Lopushans'kyi V.A. // J. Mater. Science. 1997. V. 33 (2), P. 207–211.

10. *Glasbrenner H., Konys J., Mueller G., Rusanov A.* // J. of Nucl. Mater. 2001. V. 296. P. 237–242.
11. *Gorynin I.V., Karzov G.P., Markov V.G., Lavrukhin V.S., Yakovlev V.A.* // In: Proceedings: Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology (HLMC-98). Obninsk, Russia. 1998. V. 1. P. 120.
12. *Gromov B.F., Orlov Yu.I., Martynov P.N., Ivanov K.D., Gulevsky V.A.* // Liquid Metal Systems, Plenum, New York. 1995. P. 339.
13. *Gorynin I.V., Karpov G.P., Markov V.G., Lavrukhin V.S., Yakovlev V.A.* // In: Proc. Conf. on Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, SSC RF-IPPE, Obninsk. 1999. V. 1, P. 120.
14. *Muller G., Schumacher G., Zimmermann F.* // J. Nucl. Mater. 2000. V. 278, P. 85-95.
15. *Benamati G., Buttol P., Imbeni V., Martini C., Palombarini G.* // J. Nucl. Mater. 2000. V. 279, P. 308.
16. *Konys Ed.J.* Minutes of the Workshop on Heavy Liquid Metal Technology, 16-17 September. Karlsruhe, Germany. 1999.
17. *Kieser M., Muscher H., Weisenburger A., Heinzl A., Müller G.* // J. of Nucl. Mater. 2009. V. 392. P. 405–412.
18. *Weisenburger A., Jianu A., Doyle S., Bruns M., Fetzner R., Heinzl A., DelGiacco M., An W., Müller G.* // J. of Nucl. Mater. 2013. V. 437. P. 282-292.
19. *Malkow T., Steiner H., Muscher H., Konys J.* // J. of Nucl. Mater. 2004 V. 335. P. 199–203.
20. *Martinelli L., Balbaud-Célérier F., Terlain A., Delpech S., Santarini G., Favergeon J., Moulin G., Tabarant M., Picard G.* // J. Corros. Science. 2008. V. 50. P. 2523–2536.
21. *Martinelli L., Balbaud-Célérier F., Terlain A., Bosonnet S., Picard G., Santarini G.* // J. Corros. Science. 2008. V. 50. P. 2537–2548.
22. *Martinelli L., Balbaud-Célérier F., Picard G., Santarini G.* // J. Corros. Science. 2008. V. 50. P. 2549–2559.