

Електрохімічна поведінка сталі 15Х2НМФА в реакторній воді борного регулювання за температур 22...300°С та рівноважних тисків

В. І. Похмурський, І. М. Антощак, В. І. Воробель, Е. І. Личковський

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів, Україна

Вивчено корозійно-електрохімічну поведінку сталі 15Х2НМФА в реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 22...300°С. Установлено зв'язок між температурними залежностями швидкостей росту корозійно-втомних тріщин і електрохімічною поведінкою сталі. Показано вплив гальванопари оновлена–запасивована поверхні на пришвидшення росту корозійно-втомних тріщин, а також, що ця сталь схильна до пасивації в усьому діапазоні температур.

Ключові слова: корозійно-електрохімічна поведінка, корозійно-втомна тріщина, пасивація.

Вступ. Аналіз причин аварійних зупинок атомних станцій показує, що переважно вони пов'язані з корозійним пошкодженням металу основного обладнання (25% усіх аварій)*. Враховуючи велику одиничну потужність атомних енергоблоків – це значні економічні збитки, оскільки доба простою енергоблока потужністю 1000 МВт оцінюється від 500 тис. до 1 млн. дол США [1].

Одним із найнебезпечніших видів корозійних пошкоджень є корозійно-механічне руйнування металу. Середовище, посилюючи вплив механічних навантажень, сприяє зародженню корозійно-втомних тріщин та пришвидшує їх ріст. Тому для розробки ефективних засобів захисту конструкцій від корозійних пошкоджень, прогнозування терміну надійної експлуатації нового обладнання та встановлення залишкового ресурсу діючого потрібно врахувати механізм впливу середовища на швидкість росту тріщин. Оскільки вплив середовища відбувається в основному за електрохімічним механізмом, необхідно вивчати кінетику та механізми електрохімічних реакцій за умов, максимально наближених до експлуатаційних [2].

Методика досліджень. Для проведення досліджень потрібно мати спеціальне обладнання, яке надійно працювало б за умов високих температур та тисків. Комплект такого обладнання спроектовано і виготовлено в Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України. Основою його є автоклав (рис. 1), який дозволяє працювати з водними середовищами за температур до 360°С та тисків до 22 МПа. Об'єм автоклава складає 1,6 л, а це достатньо, щоб можна було знехтувати зміною складу розчину під час проведення експерименту.

Автоклав і всі його комплектуючі виготовлено зі сталі 08Х18Н10Т. Особливістю автоклава є те, що він може працювати як в гідростатичному, так і в гідродинамічному режимах. Герметичність ущільнення між покриттями та

* <http://updates.msiu.ru/me/mydip.pd>.

корпусом забезпечує Δ -подібний обтюратор. У покритті автоклава є отвори для введення термопари, електрода порівняння, робочого та допоміжного електродів. У днищі корпусу і в покритті є отвори для підключення автоклава в циркуляційний контур та під'єднання електроконтактного манометра, компенсаційної ємності, запобіжної мембрани розривного типу, а також пристрою для підняття тиску вище за рівноважний. Для роботи в автономному режимі автоклав обладнаний нагрівником.

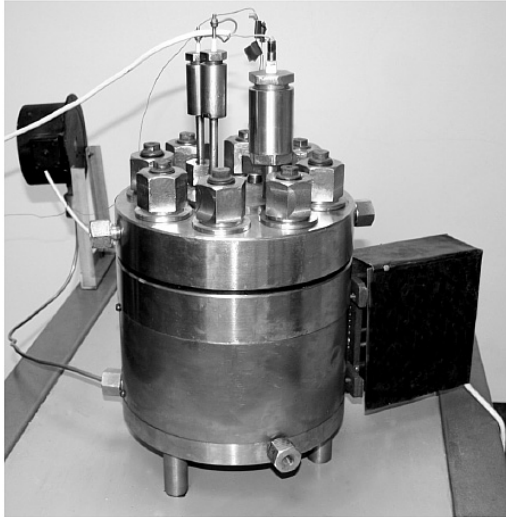


Рис. 1. Автоклав для електрохімічних досліджень ЛАКЕХДМ-360/22.

Найскладнішим при електрохімічних дослідженнях у високотемпературному водному середовищі є створення надійних електродів порівняння, пристосованих для роботи за вказаних умов, оскільки під дією температури і тиску змінюються стандартний потенціал цих електродів внаслідок зміни термодинамічних характеристик потенціалвизначальної реакції та коефіцієнти активностей потенціалвизначальних іонів. Іноді змінюється і сама потенціалвизначальна реакція.

Авторами даної роботи було спроектовано і виготовлено внутрішній та з рівновагою за тиском хлоридсрібні електроди порівняння і вивчено їхні характеристики в інтервалі температур 25...350°C.

Конструкція робочого електрода дозволяє зачищати поверхню досліджуваного зразка за умов високих температур та тисків, що необхідно з методичної точки зору.

Результати експерименту та їх обговорення. Процес прискорення корозійно-механічного поширення тріщини пов'язують із роботою корозійних гальванопар в її вершині. Експериментально визначити основні характеристики корозійних гальванопар (електрорушійну силу та силу струму) всередині корозійно-механічної тріщини неможливо. Відомі дослідження стосуються сумарного впливу указаних вище чинників. Для кращого розуміння процесів і явищ, які протікають в околі вершини тріщини, та визначення вкладу кожної з гальванопар у її ріст необхідно шляхом моделювання вивчати характеристики кожної окремо.

Досліджували електрохімічну поведінку корпусної сталі 15X2НМФА в знекисненій реакторній воді борного регулювання (10 г/кг H_3BO_3 та КОН до рН 8) у діапазоні температур 25...300°C за рівноважного тиску. Вимірювання потенціалів проводили відносно внутрішнього хлоридсрібного електрода з 0,1 моляльним розчином хлориду калію.

Вимірювали зміну потенціалу в часі після зачищення поверхні зразка за умов досліджень. Як видно з рис. 2, потенціал поверхні після її оновлення у всьому діапазоні температур облагороджується, досягаючи через 25...130 хв свого стаціонарного значення, що свідчить про схильність сталі до пасивації. На основі цих даних будували залежності потенціалів оновленої (ОП) і запасиваної (ЗП) поверхонь та їх різниці від температури (рис. 3).

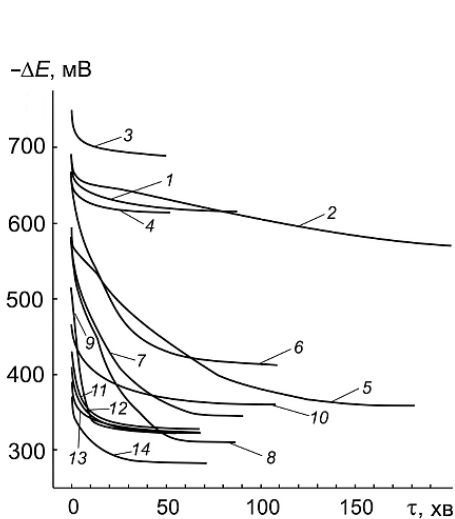


Рис. 2

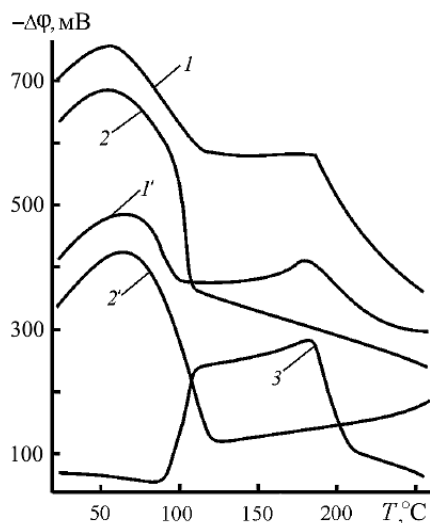


Рис. 3

Рис. 2. Залежність потенціалу сталі 15X2НМФА в реакторній воді борного регулювання від часу витримки після зачищення під шаром розчину за різної температури: 1 – $T = 22^\circ\text{C}$; 2 – $T = 45^\circ\text{C}$; 3 – $T = 55^\circ\text{C}$; 4 – $T = 90^\circ\text{C}$; 5 – $T = 112^\circ\text{C}$; 6 – $T = 125^\circ\text{C}$; 7 – $T = 130^\circ\text{C}$; 8 – $T = 185^\circ\text{C}$; 9 – $T = 200^\circ\text{C}$; 10 – $T = 210^\circ\text{C}$; 11 – $T = 225^\circ\text{C}$; 12 – $T = 230^\circ\text{C}$; 13 – $T = 240^\circ\text{C}$; 14 – $T = 250^\circ\text{C}$.

Рис. 3. Температурні залежності потенціалів $\Delta\varphi_{\text{ОП}}$ (1), $\Delta\varphi_{\text{ЗП}}$ (2) та їх різниці (3) для сталі 15X2НМФА: 1, 2 – потенціали, виміряні відносно внутрішнього хлоридсрібного електрода порівняння; 1', 2' – те ж, лише перераховане відносно стандартного водневого електрода за ізотермічних умов.

Було помічено, що температурна залежність різниці потенціалів ($\Delta\varphi$) оновленої ($\Delta\varphi_{\text{ОП}}$) та запасиваної ($\Delta\varphi_{\text{ЗП}}$) поверхонь сталі 15X2НМФА задовільно корелює з температурними залежностями швидкості росту корозійно-втомних тріщин для сталей цього класу (маловуглецеві низьколеговані сталі) – рис. 4.

Для отримання інформації про величину вкладу гальванопари ОП–ЗП в прискорення підростання корозійно-втомної тріщини необхідно знати струм, який протікає між ними. У реальних умовах (у тріщині) гальванопара є короткозамкненим елементом, оскільки обидві поверхні знаходяться поруч, а омичний опір металу прямує до нуля. Але надійно виміряти струм у такому елементі неможливо, тому це робили шляхом моделювання, для чого скла-

дали відповідне електрохімічне коло, кінці якого замкнуті через опір 0,5 Ом, вимірювали спад напруги на ньому і за отриманими даними розраховували струм.

Після зачищення поверхні зразка густина струму різко зменшується (рис. 5) і в залежності від температури за 30...90 с спадає майже до нуля. Порівняння наведених даних із часовими залежностями потенціалу (рис. 3) показує, що час репасивації сталі в умовах дії гальванопари ОП-ЗП в декілька разів менший. Це свідчить про значний вклад указаної гальванопари в прискорення підростання корозійно-втомних тріщин.

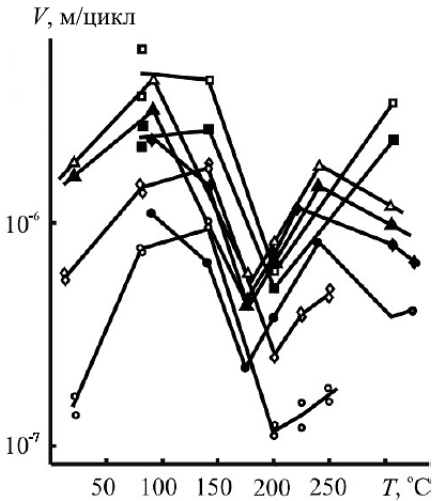


Рис. 4

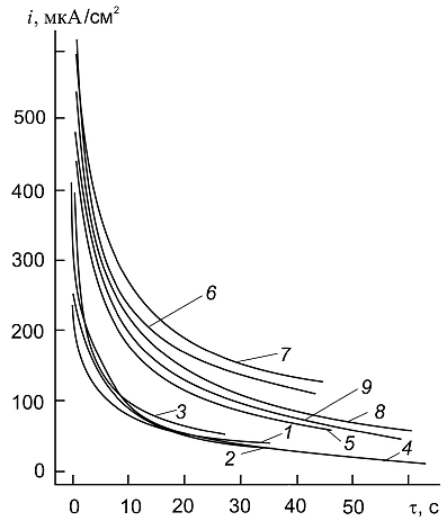


Рис. 5

Рис. 4. Температурні залежності швидкості росту корозійно-втомних тріщин у маловуглецевих низьколегованих сталях АЕС: ●, ◆, △, ▲ – сталь А533В; □, ■ – сталь А508-2 [3]; ○, ◇ – сталь 15Х2НМФА (частота навантаження 17 мГц, $\Delta K = 25 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$, $R = 0,7$ і $\Delta K = 35 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$, $R = 0,2$ [4] відповідно).

Рис. 5. Експериментальні залежності струму гальванопари ОП-ЗП сталі 15Х2НМФА в реакторній воді борного регулювання від часу витримки за різних температур: 1 – $T = 20^\circ\text{C}$; 2 – $T = 80^\circ\text{C}$; 3 – $T = 130^\circ\text{C}$; 4 – $T = 160^\circ\text{C}$; 5 – $T = 170^\circ\text{C}$; 6 – $T = 200^\circ\text{C}$; 7 – $T = 230^\circ\text{C}$; 8 – $T = 250^\circ\text{C}$; 9 – $T = 300^\circ\text{C}$.

На основі експериментальних даних (рис. 5) будували залежності густини струму від температури (рис. 6) через певні проміжки часу зачищення поверхні робочого електрода. Із наведених на рис. 5 залежностей видно, що вони задовільно корелюють із температурними залежностями швидкостей росту корозійно-втомних тріщин (рис. 4) та з температурною залежністю різниці потенціалів (рис. 3). А саме: екстремальні точки на цих залежностях знаходяться за практично однакових температур, а зменшення різниці потенціалу та струму відповідає зростанню швидкості росту корозійно-втомних тріщин, і навпаки.

Для оцінки кінетичних особливостей електрохімічних реакцій та встановлення корозійної поведінки сталі отримували поляризаційні залежності сталі в робочому середовищі в досліджуваному інтервалі температур (рис. 7).

Виявлено, що струм корозії (таблиця) при підвищенні температури до 50°C незначно збільшується. Надалі в інтервалі температур 75...125°C він підвищується, від 125 до 150°C його зростання сповільнюється і в інтервалі температур 75...150°C він практично не змінюється. Найбільша зміна струму відбувається в діапазоні температур 50...75°C, що свідчить про інтенсивне зростання швидкості корозії саме в цьому діапазоні.

Значення потенціалів та струмів корозії сталі 15X2НМФА в реакторній воді борного регулювання за температур досліджень

$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{кор}}, \text{мВ}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{кор}}, \text{мВ}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$
25	-698	$2,4 \cdot 10^{-6}$	175	192	$1,7 \cdot 10^{-3}$
50	-595	$3,2 \cdot 10^{-6}$	200	200	$9,3 \cdot 10^{-4}$
75	-348	$1,2 \cdot 10^{-4}$	225	209	$7,3 \cdot 10^{-4}$
100	-241	$3,1 \cdot 10^{-4}$	250	298	$6,7 \cdot 10^{-4}$
125	-22	$4,7 \cdot 10^{-4}$	275	311	$6,7 \cdot 10^{-4}$
150	108	$1,3 \cdot 10^{-3}$	300	380	$5,8 \cdot 10^{-4}$

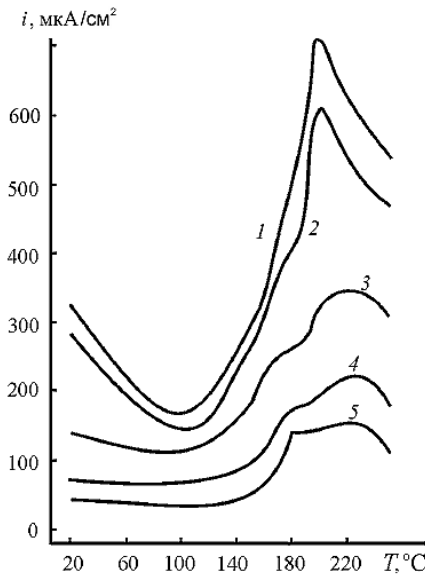


Рис. 6. Температурні залежності густин струмів репасації гальванопари ОП-ЗП сталі 15X2НМФА в реакторній воді борного регулювання через різні проміжки часу після зачистки: 1 - $\tau = 2$ с; 2 - $\tau = 5$ с; 3 - $\tau = 10$ с; 4 - $\tau = 30$ с; 5 - $\tau = 60$ с.

Наявність пасивної області на поляризаційних кривих свідчить про схильність сталі 15X2НМФА до пасивації. Відмітимо, що за нормальних умов на поляризаційній залежності чітко проявляється пік активного розчинення. Це свідчить про те, що сталь у даних умовах не знаходиться в пасивному стані. За вищих температур пік не спостерігається, а на анодних гілках поляризаційних залежностей одразу проявляється пасивна область. Тобто можна вважати, що потенціал корозії облагороджується і зміщується в пасивну

область. Це характерно також для температури 50°C, хоча з літературних джерел [5–8] відомо, що пасивуюча плівка магнетиту на поверхні заліза та малолегованих сталей не утворюється до температури 75...90°C. Саме цим пояснюється сильне зміщення потенціалу корозії в додатню область в інтервалі температур 50...100°C.

Корозія сталі за температур 25 і 50°C контролюється анодними процесами. За 75°C їх протікання значно полегшується, натомість протікання катодних процесів гальмується і вони контролюють процес корозії матеріалу. Це, очевидно, пов'язано з переходом до утворення на поверхні сталі плівки магнетиту, що дещо гальмує процеси виділення водню.

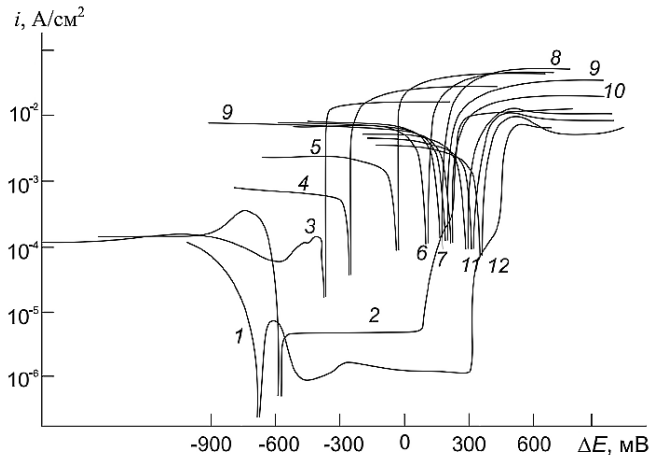


Рис. 7. Поляризаційні залежності сталі 15Х2НМФА в реакторній воді борного регулювання за різних температур: 1 – $T = 25^\circ\text{C}$; 2 – $T = 50^\circ\text{C}$; 3 – $T = 75^\circ\text{C}$; 4 – $T = 100^\circ\text{C}$; 5 – $T = 125^\circ\text{C}$; 6 – $T = 150^\circ\text{C}$; 7 – $T = 175^\circ\text{C}$; 8 – $T = 200^\circ\text{C}$; 9 – $T = 225^\circ\text{C}$; 10 – $T = 250^\circ\text{C}$; 11 – $T = 275^\circ\text{C}$; 12 – $T = 300^\circ\text{C}$.

За температур 75...150°C протікання анодних процесів незначно полегшується, а ефективність катодних інтенсифікується сильніше. За вищих температур (до 300°C) анодні процеси практично не змінюються. В інтервалі цих температур корозійні процеси протікають за катодного контролю.

Сильне зростання катодних струмів порівняно з анодними в інтервалі температур 75...150°C сприяє наводненню сталі (оскільки в знекисненій воді катодним процесом є розряд іонів водню), а отже, і її окрихченню, що призводить до пришвидшеного корозійно-втомного її руйнування.

При температурі вище за 225°C ефективність катодних процесів відносно анодних дещо зменшується за рахунок зниження анодних граничних струмів, які майже вирівнюються. Цим можна пояснити спад швидкості росту корозійно-втомних тріщин (рис. 4).

Висновки

1. Установлено кореляцію температурних залежностей струму гальванопари ОП–ЗП з різницею потенціалів цих поверхонь та швидкостями росту корозійно-втомних тріщин. Показано, що швидкість їх росту в основному визначається роботою цієї гальванопари.

2. Показано, що функціонування гальванопари ОП–ЗП сталі 15Х2НМФА пришвидшує репасивацію оновленої поверхні.

3. Полярizaційні дослідження сталі 15Х2НМФА показують, що вона схильна до пасивації за температур, вищих за 50°C. При $T = 22^\circ\text{C}$ на анодній гілці полярizaційної кривої спостерігається пік анодного розчинення, а за вищих температур має місце пасивна область. Із підвищенням температури від 22 до 150°C швидкість корозії інтенсивно збільшується. При подальшому підвищенні температури до 300°C швидкість змінюється незначно.

4. Установлено взаємозв'язок між температурними залежностями швидкостей росту корозійно-втомних тріщин і електрохімічною поведінкою сталі 15Х2НМФА в реакторній воді борного регулювання, що дозволить прогнозувати вплив режимів роботи енергоблоків на їх довговічність.

Резюме

Изучено коррозийно-электрохимическое поведение стали 15Х2НМФА в реакторной воде борного регулирования в интервале температур 22...300°C. Установлено связь между температурными зависимостями скоростей роста коррозийно-усталостных трещин и электрохимическим поведением стали. Показано влияние гальванопары новообразованная–запассивированная поверхности на ускорение роста коррозийно-усталостных трещин, а также то, что эта сталь склонна к пассивации во всем диапазоне температур.

1. Мелехов Р. К., Похмурський В. І. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання. – Київ: Наук. думка, 2003. – 384 с.
2. Pourbaix R. N. Localized corrosion: behavior and protection mechanisms // Proc. Conf. on Corrosion Chemistry within Pits, Crevices, and Cracks (Teddington, 1–3 Oct., 1984). – London, 1987. – P. 1 – 13.
3. Atkinson J. D. and Forrest J. E. Factor influencing the rate of growth of fatigue cracks in PWR primary water environment // Corros. Sci. – 1990. – 26, No. 4. – P. 531 – 538.
4. Fedorova V. A., Karzov G. P., Timofeev B. T., and Lanetz V. P. Effect of PWR environment on the fatigue crack growth rate of LWR vessel materials // Proc. 3d Int. Atomic Energy Agency Specialists Meeting on Subcritical Crack Growth (14–17 May, 1990). – M., 1990. – P. 279 – 288.
5. Beverskog B. and Puigdomench I. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25–300°C // Corros. Sci. – 1996. – 38, No. 12. – P. 2121 – 2135.
6. Гнип І. П., Антоцак І. М., Личковський Е. І., Швед М. М. Вплив температури води на структуру оксидної плівки та величину електродного потенціалу сталі 15Х2НМФА // Физ.-хим. механика материалов. – 1989. – № 2. – С. 271 – 275.
7. Сафонов В. А., Лапушина Е. В. О пассивации железа в водных растворах боратного буфера на основе сопоставления данных трех независимых методов // Защита металлов. – 1990. – № 4. – С. 531 – 538.
8. Robertson J. The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel // Corros. Sci. – 1989. – 29, No. 11/12. – P. 129 – 142.

Поступила 21. 06. 2009