

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ЖИВИЛЬНОЇ ВОДИ РЕАКТОРІВ ВВЕР-1000 НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ 08X18H10T

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, М. С. ХОМА, І. М. АНТОЩАК, В. І. ВОРОБЕЛЬ

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

Вивчено вплив температури та складу живильної води аміачно-гідразинного регулювання на корозійно-електрохімічну поведінку нержавної сталі 08X18H10T. Виявлено, що з підвищенням температури від 25 до 300°C струми корозії за концентрацій гідразину 0...2,0 mg/kg зростають більш ніж на порядок, на півтора–два порядки – залежно від вмісту хлоридів та на два порядки – в інтервалі рН 6,9...9,0. Побудовано залежності схильності сталі до пітингоутворення та репасивації від температури та концентрацій гідразину, хлорид-іонів і рН. Встановлено, що за вмісту 2,0 mg/kg Cl⁻ та рН 6,9 вона найбільш схильна до зародження пітингів в інтервалі 25...300°C.

Ключові слова: *корозія, АЕС, пітингоутворення, репасивація, сталь 08X18H10T.*

Як свідчить досвід експлуатації АЕС з водо-водяними реакторами ВВЕР, більшість випадків простою енергоблоків пов'язана з виходом з ладу теплоенергетичного обладнання, переважно – парогенераторів (23,8%) через корозійну пошкоджуваність теплообмінних трубок [1, 2]. Парогенератори з реакторами типу ВВЕР піддаються впливу корозивних середовищ як з боку першого, так і другого контурів, тому конструкційні матеріали їх випарної системи повинні бути тривкими до їх дії. Інтенсивність корозійних процесів тут суттєво різняться. Зокрема, корозія випарної системи з боку першого контуру, не дивлячись на вищі параметри теплоносія, суттєво менша, ніж з боку другого, де вони нижчі. Це пояснюють накопиченням домішок у корозійних відкладеннях, що особливо характерно для теплообмінних трубок.

Перші парогенератори ПГВ-1000 ввели в експлуатацію в 1980 р. на Нововоронезькій АЕС. А вже в кінці 1986 р., коли в експлуатації перебувало сім таких блоків, на парогенераторах другого блоку АЕС виявили корозійно-механічні тріщини. Пізніше подібні дефекти зафіксували ще на 25 парогенераторах [3]. Останніми роками почастишали аварії та позапланові зупинки через розтріскування та розгерметизацію теплообмінних трубок внаслідок електрохімічної корозії, ускладненої механічними навантаженнями та дією корозійно-активних домішок, занесених у парогенератор з конденсатно-живильного тракту [4–7]. Аналіз пошкоджень теплообмінних трубок парогенераторів ПГВ-1000(М), виготовлених із корозійнотривкої сталі 08X18H10T, засвідчив, що найімовірнішими корозійними процесами тут можуть бути [8] розтріскування під напруженням і виразкова та пітингова корозія. Одним з основних чинників, які призводять до їх руйнування, – неприпустимо висока забрудненість продуктами корозії [9]. Не слід нехтувати також і рівномірну корозію металу, яка спричиняє зменшення товщини стінок трубок, а отже, знижує їхню міцність і пришвидшує руйнування. Тому актуально вивчити їх вплив на корозійно-електрохімічну поведінку сталі 08X18H10T, її схильність до пасивації та пітингоутворення, а отже, оцінити вплив складу водного середовища другого контуру та режимів роботи енергоблоку на робоздатність парогенераторів.

Контактна особа: В. І. ВОРОБЕЛЬ, e-mail: vorobel.volod@gmail.com

Матеріали та методика. Досліджували сталь 08X18H10T у живильній воді аміачно-гідразинного регулювання в інтервалі 25...300°C під рівноважними тисками за концентрацій 0...0,2 mg/kg гідразину, від 0 до 2,0 mg/kg хлоридів за рН 6,9; 8,2 і 9,0. Поверхню зразка зачищали на повітрі, встановлювали в автоклав і поляризували при $-1,5$ V. Не знімаючи поляризації, автоклав герметизували, нагрівали до заданої температури і термостатували упродовж 10 min, поляризацію припиняли, зразок витримували до стабілізації потенціалу. На запасиваному зразку знімали катодну гілку поляризаційної залежності. Поляризацію припиняли, зразок витримували до стабілізації потенціалу і знімали анодну гілку. Швидкість розгортки 0,5 mV/s. Потенціал вимірювали відносно внутрішнього хлорид-срібного електрода порівняння з 0,1 молярним розчином хлориду калію. Використовували автоклавне обладнання, розроблене у Фізико-механічному інституті НАН України [10, 11]. Корозійну поведінку сталі оцінювали за струмом корозії ($i_{\text{кор}}$), схильність до пітингоутворення – за різницею потенціалів пітингоутворення ($\varphi_{\text{піт}}$) та корозії ($\varphi_{\text{кор}}$), а схильність до репасивації пітингів – за різницею потенціалів репасивації ($\varphi_{\text{реп}}$) та корозії ($\varphi_{\text{кор}}$).

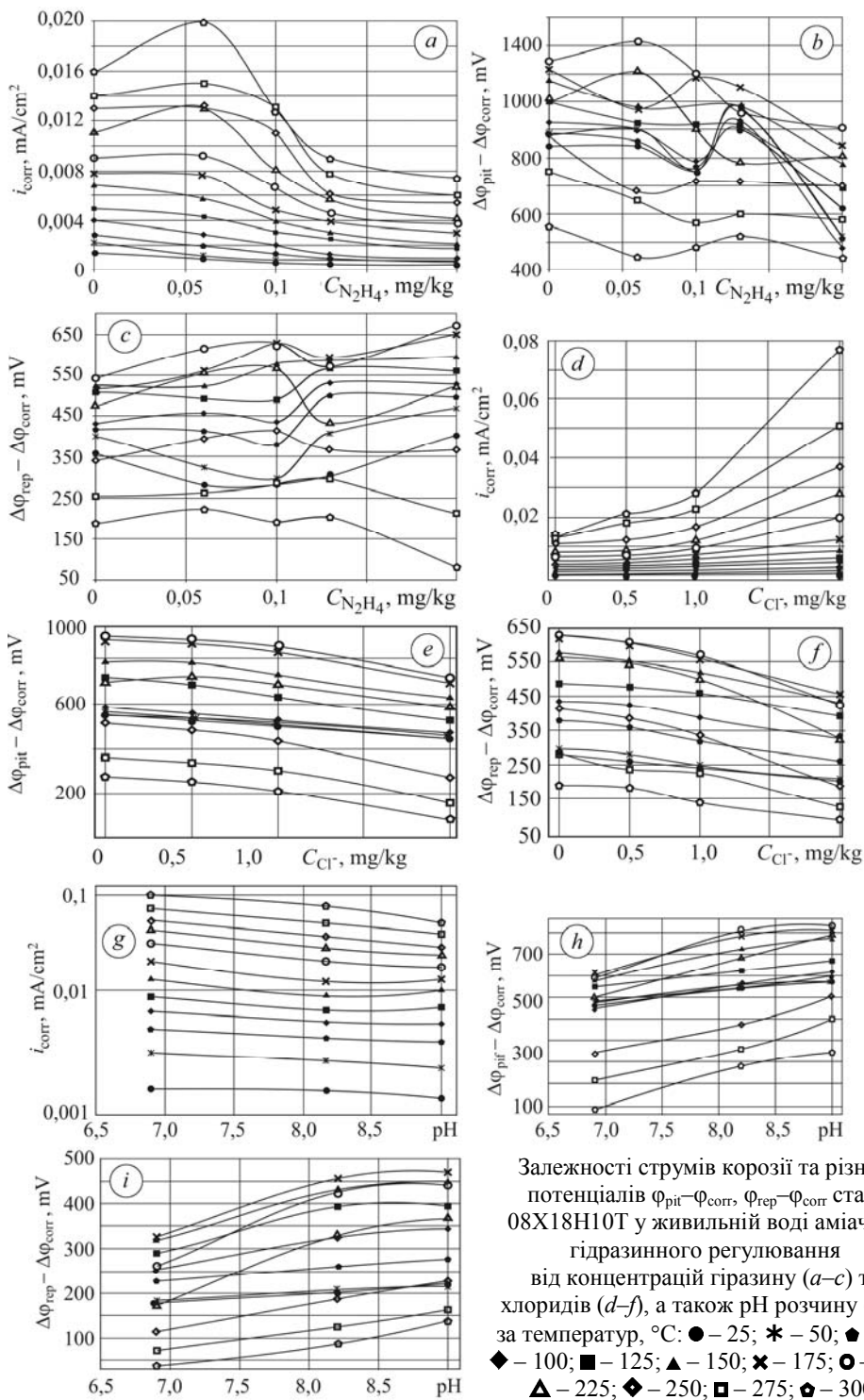
Результати та їх обговорення. Встановили, що після виключення катодної поляризації потенціал спочатку різко, а пізніше повільніше зміщувався в бік додатніших значень, досягаючи (залежно від умов досліджень) через 70...160 min свого стаціонарного значення. Пасивна область на анодних гілках поляризаційних залежностей свідчить про те, що сталь за цих умов знаходиться в пасивному стані та корозійнотривка.

Вплив концентрації гідразину. Виявили (див. рисунок, графік *a*), що за температур 25...125°C зміна концентрації гідразину суттєво не впливає на струми корозії. За вищих температур (225...300°C) з її зростанням до 0,06 mg/kg струми незначно збільшуються. Причому за підвищеної температури цей вплив помітніший. З подальшим збільшенням концентрації гідразину до 0,13 mg/kg струм корозії стрімко спадає, а далі стабілізується. Це пояснюють створенням найсприятливіших умов для взаємодії гідразину з розчиненим у воді залишковим киснем $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, що ускладнює корозійні процеси.

Слід відмітити, що з підвищенням температури від 25 до 300°C значення $i_{\text{кор}}$ зростають більш ніж на порядок у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій гідразину. Причому за його вмісту 0,06 та 0,1 mg/kg – інтенсивніше. При 25...175°C (див. рисунок, графік *b*) збільшення вмісту до 0,1...0,13 mg/kg слабо впливає на схильність сталі до пітингоутворення. За вищих концентрацій вона зростає, причому при 25°C – найбільше, а з ростом температури слабшає. За температур понад 200°C здатність сталі до пітингоутворення майже не залежить від концентрації гідразину. При 25...250°C зі збільшенням його вмісту схильність до репасивації майже не змінюється (див. рисунок, графік *c*). За температур понад 250°C вона зменшується, особливо відчутно – за 300°C. За всіх концентрацій гідразину сталь у реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання найбільше піддається репасивації при 125...200°C.

Зростання репасивації з підвищенням температури пов'язане з інтенсивнішими анодними реакціями на поверхні сталі, зокрема, утворенням оксидів [12]. Її зниження за вищих температур викликано ось чим. За кімнатних температур гідразин з киснем практично не взаємодіє, а за 200...300°C – найінтенсивніше. Через відсутність у воді розчиненого кисню репасивація ускладнюється. Окрім цього, за цих умов за наявності навіть слідів міді та деяких інших домішок гідразин активно відновлює оксиди на поверхні, що додатково погіршує умови пасивації.

Таким чином, зі зміною концентрації гідразину за температур до 100...125°C швидкість корозії сталі практично не змінюється. За вищих значення $i_{\text{кор}}$ зменшуються,



Залежності струмів корозії та різниць потенціалів $\phi_{pit} - \phi_{corr}$, $\phi_{rep} - \phi_{corr}$ сталі 08X18H10T у живильній воді аміачно-гідразинного регулювання від концентрацій гіразину (a-c) та хлоридів (d-f), а також pH розчину (g-i) за температур, °C: ● - 25; * - 50; ◆ - 75; ◆ - 100; ■ - 125; ▲ - 150; × - 175; ○ - 200; ▲ - 225; ◆ - 250; □ - 275; ◐ - 300.

Dependences of corrosion current and potential differences $\phi_{pit} - \phi_{corr}$, $\phi_{rep} - \phi_{corr}$ of 08X18H10T steel in feed-water of ammoniac-hydrazine regulation on hydrazine concentrations (a-c) and chlorides (d-f), and on pH solution (g-i) for temperatures, °C: ● - 25; * - 50; ◆ - 75; ◆ - 100; ■ - 125; ▲ - 150; × - 175; ○ - 200; ▲ - 225; ◆ - 250; □ - 275; ◐ - 300.

причому найсуттєвіше – при 300°C. Найбільше схильна сталь до пітингоутворення за концентрацій гідразину 0,1...0,13 mg/kg та температури 25°C. З ростом температу-

ри ця її здатність зменшується і за температур вище 175°C практично не змінюється. Схильність до репасивації слабо залежить від концентрації гідразину у всьому досліджуваному інтервалі температур, за винятком 250...300°C, де вона знижується.

Вплив концентрації хлоридів. З підвищенням їх вмісту хлоридів у живильній воді аміачно-гідразинного регулювання від 0 до 2 mg/kg струми корозії сталі зростають (див. рисунок, графік *d*). Найменший їх вплив при 25°C, а з підвищенням температури посилюється. Особливо це помітно за 300°C, коли зі збільшенням кількості хлорид-іонів до 2 mg/kg струми корозії зростають майже на порядок. Слід зауважити, що з підвищенням концентрації хлоридів катодні струми практично не змінюються, а анодні граничні струми та струми пасивації зростають, внаслідок чого і збільшуються струми корозії.

Зростання вмісту хлорид-іонів від 0 до 2 mg/kg у живильній воді за температур до 100°C призводить до незначного посилення схильності сталі до пітингоутворення. З їх підвищенням цей вплив стає відчутнішим. У діапазоні 100...200°C за усіх концентрацій хлоридів схильність до пітингоутворення зменшується, а після 200°C – зростає. Проте у досліджуваному діапазоні температур сталь найбільш піддається пітингоутворенню за вмісту хлоридів 2 mg/kg (див. рисунок, графік *e*). За усіх їх концентрацій з підвищенням температури від 25 до 200°C здатність сталі до репасивації зростає, а далі зменшується. Найбільше схильна вона до репасивації в усьому досліджуваному діапазоні температур за відсутності в розчині хлоридів, а найменше – за їх концентрації 2 mg/kg (див. рисунок, графік *f*).

Вплив рН розчину. Зі зростанням рН середовища від 6,9 до 9,0 струми корозії у всьому досліджуваному діапазоні температур змінюються незначно (див. рисунок, графік *g*). Проте з її підвищенням за однакового водневого показника збільшуються майже на два порядки, причому в нейтральному середовищі сильніше, ніж у підлужненому. З різниці потенціалів пітингоутворення та корозії можна констатувати (див. рисунок, графік *h*), що при 25...125°C зміна рН мало впливає на схильність сталі до пітингоутворення, а з підвищенням температури – відчутніше. З її ростом від 125 до 200°C здатність до пітингоутворення зменшується. Проте за однакової температури найменше пітингів зароджуватиметься за рН 9,0. З подальшим її зростанням до 300°C тривкість до їх зародження зменшується, особливо за рН 9,0. За температури до 50°C зміна рН майже не впливає на схильність сталі до репасивації (див. рисунок, графік *i*). З її підвищенням від 50 до 175°C вона зростає за всіх значень рН, проте за рН 9,0 – найменше. З подальшим підвищенням температури до 300°C схильність до репасивації за усіх значень водневого показника, особливо за рН 9,0, знижується. Струми корозії зростають внаслідок катодних реакцій (розряду водню), тоді як анодні струми збільшуються незначно. На порядок сильніше полегшення розряду іонів протонів порівняно з анодними струмами можна пояснити так. Як відомо, залежність константи швидкості реакцій k від температури T задовільно описує рівняння Арреніуса: $k = Ae^{-E_a/RT}$, де A – частота зіткнень частинок, які реагують між собою; E_a – енергія активації реакції; R – універсальна газова стала. Окрім того, протони, розряджаючись, утворюють атоми водню $H^+ + e \rightarrow H^{\cdot}$, які є радикалами і агресивність яких з ростом температури посилюється, тому вони частково відновлюють оксиди на поверхні металу. При цьому полегшується розряд іонів водню, що призводить до зростання катодних струмів.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що найменші струми корозії сталі 08X18H10T у живильній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрації гідразину 2 mg/kg при всіх температурах. Зі зростанням концентрації хлоридів до 0...2 mg/kg струми збільшуються. Найменший їх вплив за температури 25°C, найбільший – за 300°C. У всьому діапазоні температур сталь найбільше схильна до пітингоутворення за

концентрації хлоридів 2 mg/kg, особливо при 300°C. Зі зростанням їх вмісту її схильність до репасивації за всіх температур слабшає. Найгірше в досліджуваному діапазоні концентрацій репасивація протікатиме за вмісту хлорид-іонів 2 mg/kg та при 175°C. Встановлено, що зі зміною рН за однакової температури струми корозії міняються несуттєво. Проте з її підвищенням за однакового водневого показника зростають майже на два порядки. За однакової температури сталь найменше схильна до зародження пітингів за рН 9,0, а найбільше – за рН 6,9. Найкраще пітинги репасивують у лужному середовищі (рН 9,0), особливо при 150...200°C, а найгірше – при 300°C.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние температуры и состава реакторной воды аммиачно-гидразинного регулирования на коррозионно-электрохимическое поведение нержавеющей стали 08X18H10T. Выявлено, что с повышением температуры с 25 до 300°C токи коррозии увеличиваются более чем на порядок во всем исследованном интервале концентраций гидразина, на полтора–два – в зависимости от концентрации хлоридов, и на два порядка – в диапазоне рН 6,9...9,0. Получены температурные и концентрационные зависимости склонности стали к питтингообразованию и репассивации. Показано, что при концентрации 2,0 mg/kg Cl⁻ и рН 6,9 она наиболее склонна к зарождению питтингов при 25...300°C.

SUMMARY. The influence of temperature and composition of the feed-water of ammonia-hydrazine regulation on corrosion-electrochemical behavior of 08X18H10T stainless steel is studied. It is shown that the increase of temperature from 25 to 300°C causes the corrosion currents rise by more than an order of magnitude within the studied range of hydrazine concentrations, and by one and half or two orders depending on the chlorides concentration and by two orders within the pH range of 6.9...9.0. The temperature and concentration dependences of steel susceptibility to pitting formation and re-passivation are obtained. It is shown that at Cl⁻ concentration of 2.0 mg/kg and pH 6.9 the steel is the most susceptible to pitting initiation within the temperature range of 25...300°C.

1. Неклюдов И. М. Состояние и проблемы материалов атомных реакторов Украины // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – № 3. – С. 3–10.
2. Коррозионные повреждения теплообменных труб парогенераторов Южно-Украинской АЭС / И. М. Неклюдов, Л. С. Ожигов, А. С. Митрофанов и др. // Там же. – 2003. – № 6. – С. 71–76.
3. Мартынова О. И., Копылов А. С. Водно-химические режимы АЭС, системы их поддержания и контроля. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с.
4. Семенов В. К., Румянцев Д. С., Забелин Н. А. Разработка электронного паспорта прогноза состояния трубчатки АЭС с ВВЭР // Вестник Ивановск. гос. энерг. ун-та. – 2008. – Вып. 2. – С. 1–3.
5. WWER steam generators tubing performance and aging management / N. Trunov, S. Davidenko, V. Grigoriev et al. // Proc. of PLIM+PLEX Conf. – Paris, 2006.
6. Staele R. W. and Gorman J. A. Quantitative assessment of submodes of stress corrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors // Corrosion. – 2003. – 59, № 11.
7. Cochet B. and Slama G. Is it possible to prevent secondary side tube corrosion from the design stage? Steam generators repair and replacement // Proc. of IAEA Specialists meeting. – Ostrava, 1996. – P. 163–167.
8. Опыт эксплуатации ПГ АЭС с ВВЭР / Н. Б. Трунов, Ю. Г. Драгунов, Г. Ф. Банюк и др. // Сб. тр. конф. ВАНО-МАГАТЭ. – Кузнецовск, 2002.
9. Обеспечение безопасности, надежности и ресурса работы трубчатки ПГ АЭС с ВВЭР / Н. Б. Трунов, В. В. Денисов, В. Д. Бергункер и др. // 3-я Междунар. конф. по безопасности АЭС с ВВЭР. – Подольск, 2003.
10. Антоцак І., Гнип І., Личковський Е. Устаткування та методичний підхід для проведення електрохімічних досліджень за високої температури під тиском // Тези конф. “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Корозія-98). – Львів, 1998. – С. 515–518.
11. Похмурський В. І., Антоцак І. М. Методи електрохімічних досліджень металів у високотемпературних водних середовищах. – Львів: Сполом, 2010. – 152 с.
12. Вихрев В. Ф., Шкроб М. С. Водоподготовка. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.

Одержано 14.04.2014