

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ В СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

П.Н. Мартынов, К.Д. Иванов, О.В. Лаврова, С.-А.С. Ниязов,
В.М. Шелеметьев, В.В. Ульянов, Р.П. Садовничий, А.С. Фомин
ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Проведены сравнительные испытания по окислению образцов нержавеющей аустенитной стали (18% Cr и 8%Ni) в состоянии поставки и после механической полировки в газовых средах (технический аргон и водяной пар) и теплоносителе Pb-Bi. Путем проведения металлофизических исследований окисленных образцов показано, что механическая полировка существенно снижает скорость окисления поверхности образцов. Этот эффект особенно заметен при окислении стали в тяжелом теплоносителе.

Ключевые слова: установка, скорость окисления, оксидные покрытия, металлографический анализ, ионные пучки.

Key words: research facility, the oxidation rate, oxide coatings, metallographic analysis, ion beams.

Для успешной эксплуатации конструкционных сталей в тяжелых теплоносителях, содержащих свинец, необходимо, чтобы на их поверхностях, контактирующих с металлическим расплавом, присутствовали защитные покрытия [1–3]. В противном случае на этой границе протекают коррозионные процессы, приводящие к снижению ресурса работы соответствующего оборудования. При повышенных температурах интенсивность жидкометаллической коррозии столь высока, что использование в этих условиях сталей теряет практический смысл.

Одним из наиболее распространенных способов формирования на поверхности стали защитного антикоррозионного покрытия является операция пассивации (оксидирования) стальной поверхности. Применительно к сталям, используемым в реакторных установках со свинцово-висмутовым теплоносителем, эта операция проводилась как в различных газовых окислительных средах (водяной пар, углекислый газ), так и непосредственно в самом теплоносителе [4].

По месту проведения операции оксидирования различают режимы внеконтурной пассивации стальных поверхностей, когда отдельные узлы оборудования подвергаются оксидированию в специальных емкостях, и внутриконтурной пассивации, проводящиеся непосредственно в первом контуре реакторной установки. В последнем случае оксидирование поверхностей осуществляется за счет растворенного в теплоносителе кислорода.

© П.Н. Мартынов, К.Д. Иванов, О.В. Лаврова, С.-А.С. Ниязов, В.М. Шелеметьев, В.В. Ульянов, Р.П. Садовничий, А.С. Фомин, 2012

Дальнейшая эксплуатация конструкционных сталей в составе реакторной установки в условиях отсутствия жидкометаллической коррозии протекает в окислительном режиме их взаимодействия с теплоносителем. Очевидно, что чем меньше скорость окисления стали, тем выше ресурс ее работы. Поэтому желательно со стороны теплоносителя создать такие условия, которые обеспечили бы достижение максимального ресурса.

В работе [5] была предложена методика оценки интенсивности окисления различных сталей в тяжелых металлах как функции условий окисления. В частности, для стали ЭП-823 в области рабочей концентрации кислорода в теплоносителе было получено уравнение для оценки скорости окисления в каждый момент времени:

$$q(\tau) = \frac{A}{\delta(\tau)} \cdot p_{O_2}^{0,125} \cdot \exp\left(-\frac{30000}{T}\right),$$

где $\delta(\tau)$ – толщина оксидной пленки в момент времени τ ; p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газовой фазе, равновесное с теплоносителем данного состава, определяемое с помощью датчиков термодинамической активности кислорода [6]; T – температура, К; A – коэффициент пропорциональности, характеризующий другие условия окисления стали, не вошедшие в явном виде в формулу.

Анализ вычисленных значений параметра A по имеющимся в литературе многочисленным экспериментальным данным зависимости толщины оксидной пленки от времени $\delta(\tau)$ для сталей ЭП-823 показал значительный их разброс при, казалось бы, одинаковых условиях окисления. Например, численные значения константы A для температуры окисления 650°C различались более чем в 50 раз. Это указывает на наличие неучтенного фактора, оказывающего серьезное влияние на скорость окисления. Одним из таких факторов может быть исходная подготовка поверхности, о которой не всегда сообщается при описании экспериментов.

Выполненный в дальнейшем для более широкого круга конструкционных сталей анализ подтвердил это предположение. Так, при анализе экспериментальных данных было отмечено, что максимальные значения параметра A получены в тех случаях, когда поверхность стали перед экспозицией образцов в теплоносителе подвергалась химической или электрохимической полировке (травлению) [5]. Эти результаты можно объяснить тем, что при воздействии кислот на поверхность стали, в первую очередь, протравливается межзеренное пространство, из которого удаляются компоненты стали, располагающиеся по границам зерен. Так для сталей, содержащих в качестве легирующей добавки кремний, при этом происходит его «вымывание». Результатом такой предварительной обработки поверхности является образование облегченных путей диффузии для кислорода и металлических компонентов, что и определяет высокие скорости протекания окислительного процесса, в первую очередь, на начальной стадии.

В тех случаях, когда специальная подготовка поверхности стали не использовалась, численные значения параметра A характеризовались умеренными величинами, хотя их разброс был также значителен. Оставаясь в рамках изложенных выше представлений, эти результаты можно объяснить наличием естественных различий в технологии получения испытываемых образцов сталей, которые, в конечном счете, определяли исходное состояние поверхности (соотношение между обычными и облегченными путями развития диффузионных процессов).

Крайне низкие значения параметра A , наблюдавшиеся в ходе анализа, из-за отсутствия каких-либо дополнительных указаний было трудно объяснить в рамках рассматриваемого механизма окисления. Однако собственные экспериментальные наблюдения показали, что в случаях проведения предварительной меха-

нической полировки стальной поверхности измеряемые потоки кислорода были существенно меньше, чем при проведении опытов со сталью в состоянии поставки.

Подтверждение этому было найдено в литературе [6]. Оказалось, что в результате механической полировки стальной поверхности происходит пластическая деформация поверхностных зерен, вследствие чего «запечатывается» межзеренное пространство, являющееся основным проводником кислорода в матрицу стали, что и приводит к повышению коррозионной стойкости. Однако целенаправленных исследований по влиянию подготовки поверхности на скорость окисления сталей в тяжелых теплоносителях до сих пор не проводилось.

Методически экспериментальные исследования были построены на сравнении результатов окисления образцов стали, которые отличались только исходным состоянием поверхности. Для этого перед экспонированием образцов в окислительных средах половина их общего количества подвергалась механической полировке наждачной бумагой М40. Остальные образцы оставались в исходном состоянии. Образцы размером $15 \times 10 \times 1,5$ мм изготавливались из нержавеющей аустенитной стали (18% Cr и 8% Ni) и помещались на специальном штоке в реакционную емкость экспериментальной установки (рис. 1).

Установка состоит из обогреваемой реакционной емкости, в которую помещают образцы, и проводят режим окисления в газовой или жидкометаллической среде. В качестве газовой среды использовали технический аргон (содержание кислорода $\sim 0,01\%$ по объему), а также смесь технического аргона и водяного пара (содержание влаги на уровне точки росы 60°C). Для проведения режимов окисления в водяном паре установка снабжена увлажнителем газовых смесей, который смонтирован на входе в реакционную емкость, и конденсатором водяного пара, расположенным на выходе из реакционной емкости. Для испытания режима окисления образцов в жидком металле предусмотрена возможность помещения стакана с расплавом в реакционную емкость. В верхней части реакционной емкости размещена шлюзовая камера для отсадки или замены образцов без нарушения режима работы реакционной емкости. Установка снабжена электрическими на-

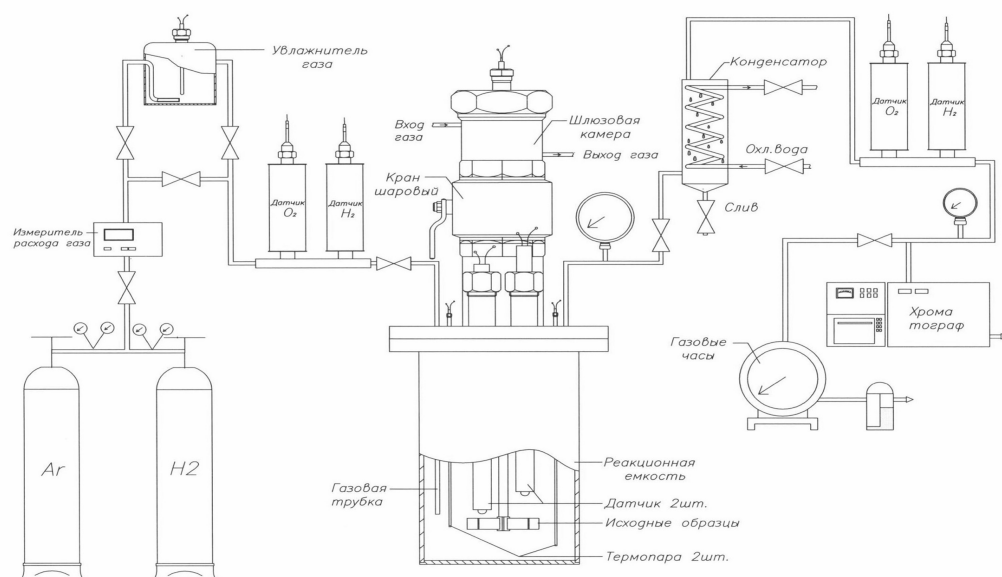


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

гревателями, средствами контроля и поддержания температуры, а также датчиками контроля термодинамической активности кислорода в газовой среде и жидком металле (кислородные сенсоры). Сигнал кислородных сенсоров (мВ) зависит от содержания активного кислорода в контролируемой среде и от электрода сравнения, установленного в данном экземпляре сенсора. В качестве электродов сравнения используются металлооксидные системы с известным кислородным потенциалом, например, $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$; $\text{Pb-Bi-Fe-Fe}_3\text{O}_4$ и др. С уменьшением парциального давления кислорода в контролируемой среде сигнал сенсора становится все более положительным [7].

Окисление образцов проводили в различных газовых средах и в расплаве свинца-висмута. В последнем случае окислению подвергали как исходные образцы, так и образцы после предварительной пассивации в газовых средах. Всего в данной серии экспериментов испытаниям подвергли 28 образцов – 14 с предварительной полировкой и 14 в состоянии поставки. Условия испытаний и их последовательность представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия и последовательность окисления образцов

Номер полированного образца	Номер образца в состоянии поставки	Газовая окислительная среда	Температура экспозиции в газе, °С	Время экспозиции в газе, ч	Жидкометаллическая окислительная среда	Температура экспозиции в Pb-Bi, °С	Время экспозиции в Pb-Bi, ч
3	6	Ar	500	10	–	–	–
1	4	Ar	500	10	Pb-Bi	500	2,5
2	5	Ar	500	10	Pb-Bi	600	2
9	12	Ar	600	8			
7	10	Ar	600	8	Pb-Bi	500	2,5
8	11	Ar	600	8	Pb-Bi	600	2
15	18	H ₂ O	500	6	–	–	–
13	16	H ₂ O	500	6	Pb-Bi	500	2,5
14	17	H ₂ O	500	6	Pb-Bi	600	2
21	24	H ₂ O	600	2,5	–	–	–
19	22	H ₂ O	600	2,5	Pb-Bi	500	2,5
20	23	H ₂ O	600	2,5	Pb-Bi	600	2
25	26	–	–	–	Pb-Bi	500	2,5
27	28	–	–	–	Pb-Bi	600	2

После экспозиции образцов в окислительной среде их извлекали из реакционной емкости; при необходимости отмывали от остатков теплоносителя Pb-Bi и отправляли для проведения металлофизических исследований.

Основным методом исследований образцов являлся метод, основанный на анализе распределения кислорода в оксидных пленках с использованием ускоренных ионных пучков [8]. На рисунке 2 для примера в графическом виде представлены

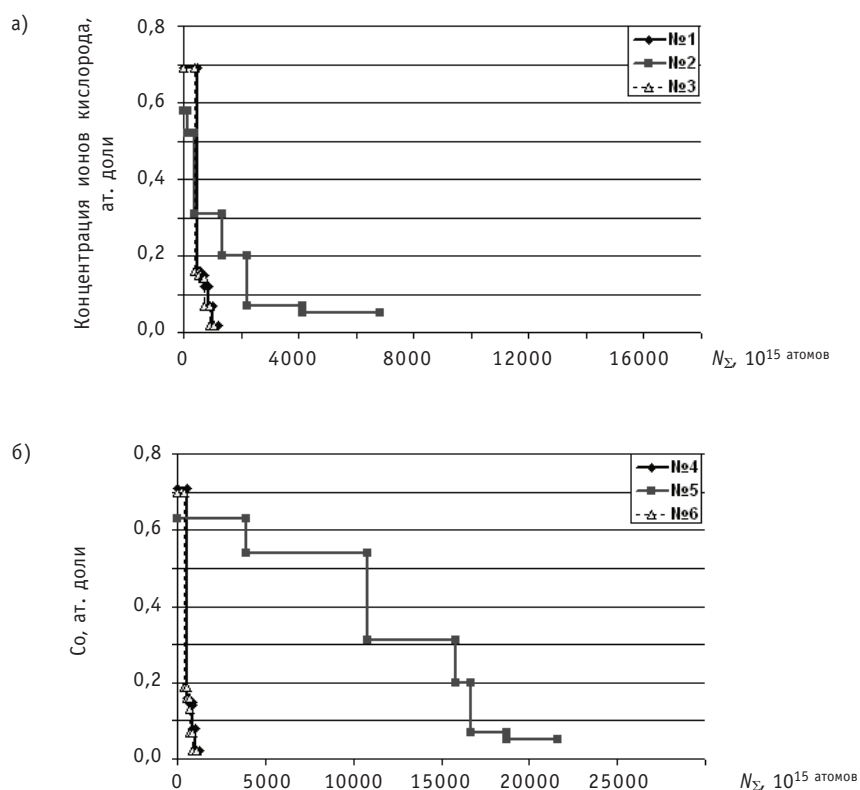


Рис. 2. Результаты исследования приповерхностного слоя образцов стали после пассивации в аргоне и в расплаве Pb-Bi: а) – образцы после механической полировки; б) – образцы в состоянии поставки

результаты исследования приповерхностного слоя стали шести образцов (№ 1 – № 6). Как следует из табл. 1, данные образцы подверглись пассивации в аргоне при 500°C в течение 10 часов. Затем образцы №1 и №4 были помещены в жидкий металл при температуре 500°C на 2,5 часа, а образцы № 2 и № 5 – в жидкий металл при температуре 600°C на 2 часа.

По данным рис. 2 результаты пассивации полированных и неполированных образцов в аргоне при 500°C (№ 3 и № 6), а также последующие испытания в свинце-висмуте при 500°C практически не отличаются друг от друга. Однако при испытании образцов № 2 и № 5 в свинце-висмуте при 600°C, также предварительно запассивированных в аргоне при 500°C, разница оказалась существенной: полированный образец набрал втрое меньше кислорода, чем образец в состоянии поставки.

На графике рис. 3 представлены результаты вычисления соотношений средних скоростей окисления образцов в состоянии поставки к средним скоростям окисления полированных образцов при одних и тех же условиях испытаний.

Как видно из графика рис. 3, при газофазном окислении образцов с различным состоянием поверхности существенных различий в скорости взаимодействия не обнаружилось, возможно, в силу низкой агрессивности окислительной среды и малого времени взаимодействия. Однако контакт с теплоносителем Pb-Bi даже при малом времени экспозиции эти различия выявил. Причем с повышением температуры испытаний в свинце-висмуте эти различия усиливаются. Особенно это заметно для образцов, предварительно запассивированных в аргоне при 600°C.

В ряде случаев параллельно с основным методом использовали металлографический анализ состояния поверхности образцов и сделанных в поперечном на-

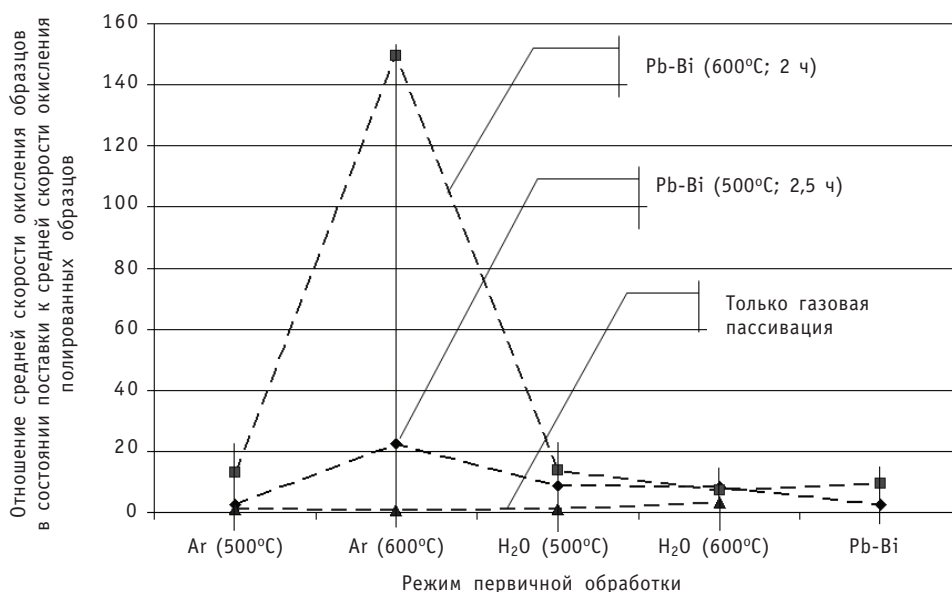


Рис. 3. Отношение скорости окисления образцов в состоянии поставки к скорости окисления полированных образцов при одних и тех же условиях испытаний

правлении шлифов. На рисунке 4 представлены микрофотографии поверхности образцов исследуемой стали до и после полировки наждачной бумагой М40. Нетрудно убедиться в том, что исходная зернистая структура с отчетливо выраженными межзеренными границами после полировки исчезла. Границы зерен при одном и том же увеличении микроскопа не просматриваются. Видны абразивные следы, полученные материалом в ходе механической обработки.

Внешний вид полированных и неполированных образцов после оксидирования в одинаковых условиях во всех случаях имел заметные отличия. Для примера на рис. 5 представлены микрофотографии соответствующих поверхностей после оксидирования в водяном паре при температуре $\sim 580^\circ\text{C}$. Окисление полированных образцов (слева) носит очаговый характер, причем большая часть поверхности не подвергается интенсивному окислению. Напротив, образцы в состоянии поставки (справа) практически полностью подверглись заметному окислению, и

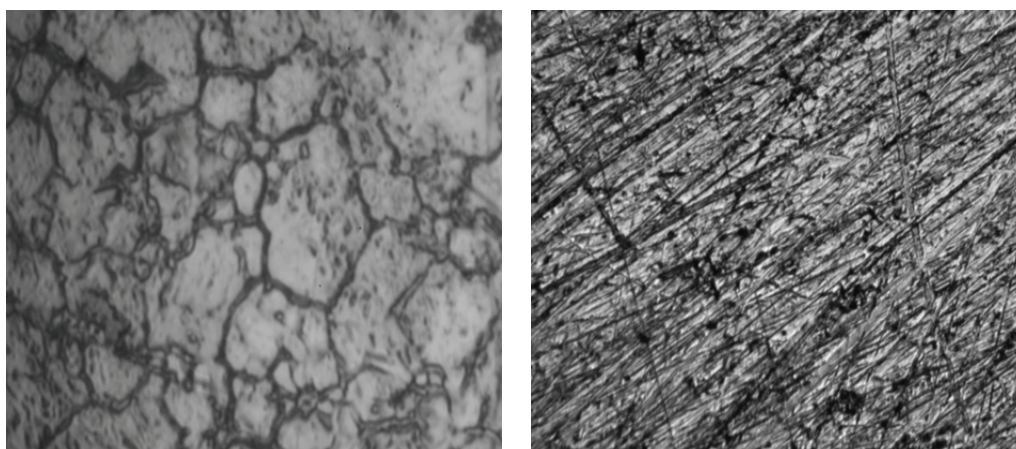


Рис. 4. Внешний вид поверхности образца до и после полировки ($\times 100$)

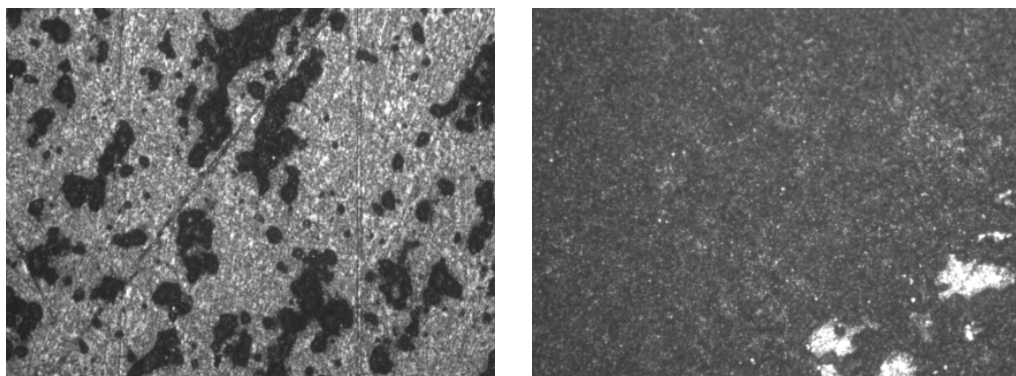


Рис. 5. Внешний вид поверхности образцов после оксидирования в водяном паре

только в отдельных незначительных по площади местах скорость окисления оставалась низкой.

Аналогичная картина наблюдалась и после экспозиции образцов в жидкометаллическом расплаве свинца-висмута.

Данные об очаговом характере окисления полированных образцов подтверждаются результатами металлографических исследований шлифов. В частности, на рис. 6 представлена микрофотография поперечного сечения полированного образца после оксидирования.

На рисунке 6 видно, что толщина оксидной пленки (серого цвета) в очаге окисления составляет примерно 3–4 мкм. В остальной области она меньше микрона. Доля окисленных участков составляет примерно 10% от всей поверхности. Это означает, что интегральные количества кислорода, усвоенного сталью на единице поверхности, должны различаться примерно на порядок в зависимости от соответствующего исходного состояния поверхности образца перед его оксидированием.



Рис. 6. Микрофотография поперечного сечения полированного образца после оксидирования

Результаты анализа распределения кислорода в оксидных пленках с использованием ускоренных ионных пучков полностью подтвердили сделанные выше выводы и позволили количественно оценить влияние предварительной полировки на скорость протекания последующих окислительных процессов. Так, при кратковременной экспозиции образцов в перегретом водяном паре при температуре 600°C соотношение средних скоростей окисления полированных и неполированных образцов составило ~3,2, а соответствующее соотношение при окислении в расплаве свинца-висмута при этой же температуре ~9,4 (по данным рис. 3).

Как отмечено выше, в некоторых случаях (окисление в паре при 500°C, окисление в потоке технического аргона при 500 и 600°C), когда скорости окисления были крайне малы, заметных различий выявить не удалось. Тем не менее, последующая экспозиция этих образцов в свинце-висмуте показала, что в ходе этого режима для образцов, оксидировавшихся до этого в водяном паре, соотношения скоростей окисления составили ~7,4 при температуре 600°C, а при температуре

500°C ~8,7. Еще более высокие значения были получены для образцов, предварительно оксидировавшихся в токе технического аргона.

Следует отметить, что нами были проверены и другие способы воздействия на поверхностные свойства исследуемой стали. В частности, в некоторых опытах часть поверхности подвергалась механическому ударному воздействию с ультразвуковыми частотами. В других опытах поверхность обрабатывалась с использованием пескоструйной технологии. Во всех этих случаях в результате пластической деформации поверхностного слоя стали изменялись и окислительные свойства обработанных участков поверхности, что и фиксировалось в экспериментах.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что путем целенаправленной предварительной подготовки поверхности (пластичной деформации поверхностного слоя) конструкционных сталей можно существенным образом снизить интенсивность последующего окислительного взаимодействия с тяжелыми теплоносителями. В рамках изложенных выше представлений в качестве основной задачи такой подготовки следует рассматривать устранение или минимизацию путей облегченной диффузии кислорода и металлических компонентов, которая, как правило, происходит в стали по границам зерен.

Настоящие исследования проводятся при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (ГК № 16.516.11.6083).

Литература

1. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат, 1967.
2. Ячменев Г.С., Русанов А.Е., Громов Б.Ф. и др. /Сб. докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск, 1999. – Т. 1 «Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе». – С 136
3. Горынин И. В., Карзов Г. П., Марков В. Г., Яковлев В. А. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями в виде свинца или сплава свинец – висмут // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 9. – С 20-24.
4. Ефанов А.Д., Иванов К.Д., Мартынов П.Н., Орлов Ю.И. Технология свинцово-висмутового теплоносителя на АПЛ первого и второго поколений // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2007. – № 1. – С. 138.
5. Иванов К.Д., Лаврова О.В., Юдинцев П. А., Ниязов. С. А-С. Методика оценки интенсивности потребления кислорода конструкционными сталями первого контура ЯЭУ с тяжелыми теплоносителями /Тез. докл. Межотраслевой тематической конференции. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах». – Обнинск, 2010. – С. 45-46.
6. Страффорд К.Н. Покрyтия и обработка поверхности для защиты от коррозии и износа: Сб. статей/Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1991. – 240 с.
7. Мартынов П.Н., Чернов М.Е, Стороженко А.Н. и др. Создание нового поколения систем контроля кислорода и водорода в контурах с теплоносителями Pb и Pb-Bi на основе твердоэлектронных сенсоров кислорода капсульного типа/Сб. тезисов докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2008. – С. 57-58.
8. Ion beam handbook for material analysis/Ed. by J.M. Mayer, E. Rimini. – New-York: Academic Press, 1985.

Поступила в редакцию 25.09.2012

energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 13 pages, 1 table, 2 illustrations. – References, 22 titles.

The present paper concentrates on the problem of errors committed by NPP MCR operators during implementation of operating procedures. It is proposed to categorize such errors into four classes as follows: selection of inappropriate procedure, incorrect execution of procedure, navigation errors, and communication errors. These categories of errors have been described and analyzed in detail in the paper. Each type of errors is illustrated by the real examples. The causes of the errors have been also investigated. It was revealed that a weaknesses of procedures is the main contributor to the committed errors. The following two aspects of two-column symptom-oriented procedures that impact on the operator activity were revealed: complicated logic which underlie the transition from the left column of procedure to the right one; and absence of tools for visual emphasis of procedure elements.

УДК 661.879:541.183

Adsorption of Molecular Iodine from Gas-aerosol Environments and Water Solutions with a New Type of an Aluminum-Silicate Sorbent \V.A. Shilin, A.B. Gorgienko, A.S. Shilina, V.K. Milinchuk; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 9 pages, 3 tables, 2 illustrations. – References, 13 titles.

In the article presents the results of studies of sorption of iodine vapor from the gaze-aerosol media on aluminosilicate sorbents in static and dynamic modes. The sorption capacity of vapor of molecular iodine is 234 ± 1.0 mg/g. Factor extraction of iodine from the aerosol media during sorption under dynamic conditions is $99.5 \pm 0.2\%$. The sorption capacity of silica-alumina sorbent for iodine, dissolved in water is 254 ± 12 mg/g. Aluminosilicate sorbent, modified Ag_3CuI_4 , has a high ice-forming activity.

УДК 621.039.53

Experimental Investigations of Vertical Turbomachine Catcher Bearings \S.E. Belov, M.N. Borovkov, N.G. Kodochigov, E.G. Novinskiy; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 8 pages, 9 illustrations. – References, 6 titles.

It is a challenging engineering task to develop the GT-MHR reactor plant turbomachine catcher bearings aimed at retaining in geometric axis a flexible vertical rotor having large mass and diametrical dimensions in case of electromagnetic bearings power supply failure. The novelty and relevance of the task is determined by specific feature of turbomachine configuration, high safety requirements for bearing assemblies and absence of experience in developing such bearings worldwide. Verification of analytical procedures requires performance of comprehensive experiments in a stepwise fashion starting from small-scale models to full-scale catcher bearings specimens. For this purpose, it has been planned to perform a set of R&D activities within the GT-MHR Project.

This paper deals with the program of R&D activities aimed at development of catcher bearings for the GT-MHR turbomachine as well as some results of performed activities. The experience which is being gained as a result of this investigation program implementation can also be used in other mechanical engineering industries associated with development of vertical and dynamic machines.

УДК 621.039.564

On Electrode Polarization of Electrochemical Oxygen Sensor in Liquid Metal Coolants \Yu.A. Musikhin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 10 pages, 3 tables, 7 illustrations. – References, 28 titles.

The paper considers the main provisions of thermodynamic oxygen activity control in liquid metal coolants by the EMF method by means of a two-electrode electrochemical oxygen sensor with a solid oxygenated electrolyte which is in contact with the coolant and at the same time is a working electrode of the sensor. The sensor EMF is proportional to the oxygen activity logarithm. It has been noted that absorption of metallic impurities and oxides on the electrolyte causes polarization of the working electrode, thus reducing the EMF value and deteriorating the oxygen control accuracy. The polarization process was shown to be multifactorial and localized within the limits of double electric layer that results from the difference in the work functions of the contacting phases. The double layer characteristics are presented. The analytical dependence values were calculated for the electron work function from the solid electrolytes and metal oxides.