

УДК 620.193.4

DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2025.2.05>

Оригинальная статья / Original paper

Электрохимическое исследование коррозионной устойчивости конструкционных сталей в водно-химических режимах третьего контура реакторов типа БН

В.Б. Смыков, К.Г. Легких, С.Р. Асхадуллин

АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»,

249033 Россия, Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1

Реферат. Получены результаты исследования коррозионной устойчивости наиболее распространенных конструкционных сталей ОПГ (10Х2М-ВД – парогенераторные трубы и 12Х1МФ – корпус обратного парогенератора) в условиях, моделирующих принятые водно-химические режимы (ВХР) реакторов типа БН. В результате проведенного исследования установлено, что в условиях, моделирующих питательную воду, обе марки стали не подвержены коррозии. Питтингообразование наблюдается в концентрированных растворах, имитирующих зону упаривания обратного парогенератора при нейтральном бескоррекционном ВХР. В условиях, имитирующих кислородно-аммиачный ВХР, в зоне упаривания обе марки стали не склонны к коррозии. Установлено, что наиболее неблагоприятные условия для развития коррозионных процессов сталей возникают при нейтральном бескоррекционном ВХР. Наиболее благоприятные условия для пассивации сталей и продления их срока службы по результатам исследования возникают при кислородно-аммиачном ВХР. Интенсивность (величина плотности тока) электрохимической коррозии стали 12Х1МФ при нейтральном бескоррекционном ВХР в зоне упаривания примерно на два порядка выше, чем при кислородно-аммиачном ВХР. Интенсивность электрохимической коррозии стали 10Х2М-ВД при нейтральном бескоррекционном ВХР в зоне упаривания примерно на 1,5–2,0 порядка выше, чем при кислородно-аммиачном ВХР. Показано, что в зоне упаривания при контакте двух марок стали наблюдается электрохимический гальваноэффект.

Ключевые слова: водно-химический режим, коррозия, зона упаривания, питательная вода, метод анодных поляризационных кривых.

Для цитирования: Смыков В.Б., Легких К.Г., Асхадуллин С.Р. Электрохимическое исследование коррозионной устойчивости конструкционных сталей в водно-химических режимах третьего контура реакторов типа БН. *Известия вузов. Ядерная энергетика*. 2025;2:50–57. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2025.2.05>

Введение

Прямоточные натриевые парогенераторы (ПГ) бывают двух типов: прямые и обратные (ОПГ). В прямых ПГ жидкий натрий (среда низкого давления) протекает по межтрубному пространству, а вода (пар) (среда высокого давления) – в трубах. В ОПГ натрий находится в трубах, вода (пар) – в межтрубном пространстве. В обоих типах парогенераторов теплообменные стальные трубы, контактирующие с водной средой со стороны третьего контура, могут быть подвержены склонности к коррозии под отложениями. В ОПГ зона упаривания с концентрируемыми солями и продуктами коррозии может быть конструктивно вынесена после испарителя, направлена на сепарацию влаги от пара, а потом пар направлен в зону перегрева обратно в ОПГ. Прямые ПГ применяются на БН-600 (гидразино-аммиачный ВХР третьего контура) и БН-800 (кислородно-аммиачный ВХР третьего контура), ОПГ – на БОР-60 (нейтральный бескоррекционный ВХР третьего контура).

В реакторных установках (РУ) наиболее распространенной маркой конструкционной стали является 10Х2М-ВД согласно [1]. Корпус ОПГ могут изготавливать из более дешевой стали 12Х1МФ [1].

Важнейшей коррозионно-электрохимической характеристикой железа, хрома, никеля и сплавов на их основе является стационарная парциальная анодная поляризационная кривая (АПК) [2]. Классическая АПК состоит из трех участков – активного растворения, пассивности и транспассивности. Для каждой стали она разная, форма кривой зависит не только от химического состава, но и от состояния поверхности стали [3]. Это положение легло в основу электрохимического исследования коррозионной стойкости металлов и сплавов методом АПК. Теоретические основы и практические рекомендации по применению метода изложены в [2, 4]. В настоящее время метод АПК, т.е. снятие зависимости силы (плотности) тока от потенциала, является основой систематических коррозионных исследований практически всех конструкционных сталей и сплавов в водных растворах.

Большое значение метода АПК состоит в быстрой оценке фундаментальных коррозионных свойств с возможностью точного относительного сравнения. Важной характеристикой АПК является протяженность пассивной области, позволяющая фиксировать весьма малые различия между образцами. Это положение особенно важно при исследовании серий экспериментальных сталей и сплавов [4].

Целью работы являлось коррозионное исследование конструкционных сталей в применяемых на АЭС водно-химических режимах третьего контура обратного парогенератора по типу «натрий-вода». Работа актуальна в целях дальнейшей оптимизации ВХР, достигается некий экономический эффект, заключающийся в отсутствии необходимости проведения эксплуатационных химических промывок (ЭХП).

Исследовались следующие наиболее часто применяемые марки парогенераторных сталей: 10Х2М-ВД (парогенераторные трубы) и 12Х1МФ (корпус обратного парогенератора), контактирующие с водным теплоносителем третьего контура.

Также указывался оптимальный ВХР, в котором данные конструкционные стали проявляют наименьшую склонность к коррозии.

Экспериментальное оборудование

Состав экспериментального оборудования:

- потенциостат-гальваностат Р-45Х;
- электрохимическая ячейка с вспомогательным платиновым электродом и хлор-серебряным электродом сравнения;
- весы лабораторные электронные Adventure;
- рН-метр АНИОН.

Анодные поляризационные кривые (АПК) регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата в режиме непрерывной развертки электрохимического потенциала рабочего (исследуемого) образца в трехэлектродной электрохимической ячейке, заполненной раствором электролита, непрерывно барботируемым аргоном. В электрохимическую ячейку, снабженную платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения, помещали образец исследуемой стали (рабочий электрод). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

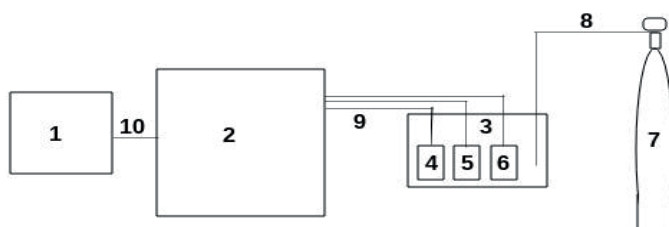


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для коррозионных электрохимических испытаний: 1 – ПК; 2 – потенциостат–гальваностат; 3 – электрохимическая ячейка; 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательный электрод; 6 – хлорсеребряный электрод сравнения; 7 – баллон с аргоном; 8 – линия подвода аргона; 9 – кабели потенциостата-гальваностата; 10 – кабель USB

Описание эксперимента и обсуждение результатов

Для получения электрохимического отклика в электрохимических коррозионных исследованиях парогенераторных сталей феррито-перлитного класса был выбран боратный раствор электролита (смесь 0,2 М раствора борной кислоты и 0,05 М раствора тетрабората натрия), обладающий электропроводимостью около 6 мкСм/см и достаточной буферной емкостью для поддержания исходного значения $\text{pH} = 7,0 - 7,2$. Данный раствор моделирует нейтральный ВХР в электрохимических измерениях. Для моделирования кислородно-аммиачного ВХР в боратный буферный раствор с $\text{pH} = 7$ добавляли раствор аммиака до $\text{pH} = 8,5$ и перекиси водорода для создания концентрации по кислороду 100 мкг/л. Для моделирования гидразино-аммиачного ВХР в боратный буферный раствор с $\text{pH} = 7$ добавляли раствор аммиака до $\text{pH} = 9,0 - 9,2$ [5] и гидразин-гидрат для создания концентрации по гидразину 60 мкг/л. В качестве коррозионно-активных добавок использовали хлориды и сульфаты натрия в разных концентрациях [6].

Анодные поляризационные кривые сталей 12Х1МФ и 10Х2М-ВД в средах, моделирующих зону упаривания (наиболее коррозионно агрессивная среда) при различных

Электрохимическое исследование коррозионной устойчивости конструкционных сталей
в водно-химических режимах третьего контура реакторов типа БН

ВХР, представлены на рис. 2, 3 в виде зависимостей потенциала рабочего электрода в пересчете на нормальный водородный электрод ($E_{\text{НВЭ}}$, мВ) от плотности анодного тока (j , мА/см^2).

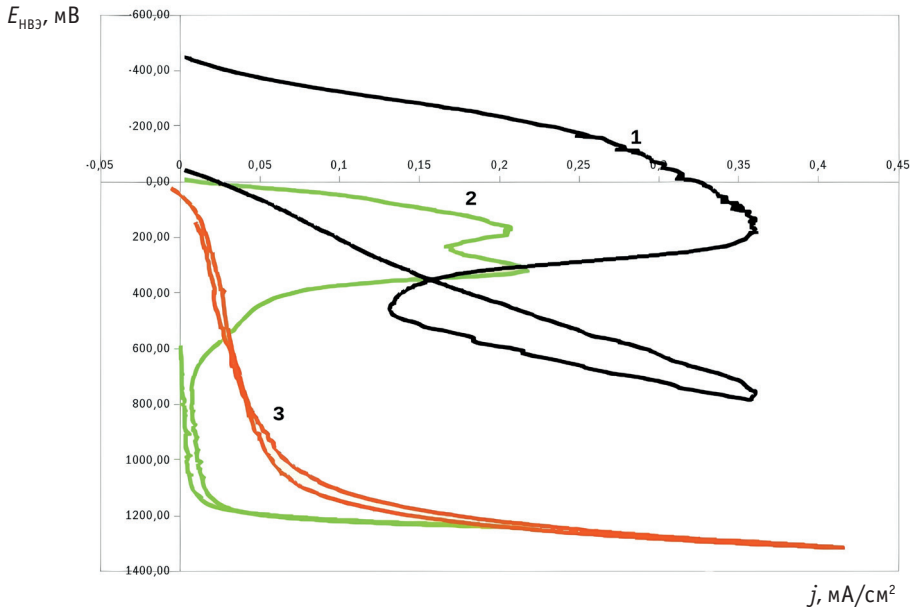


Рис. 2. Усредненные АПК стали 12Х1МФ при трех ВХР (модель зоны упаривания) с обратным ходом развертки потенциала из транспассивной области: 1 – нейтральный бескорректный ВХР; 2 – гидразино-аммиачный ВХР; 3 – кислородно-аммиачный ВХР

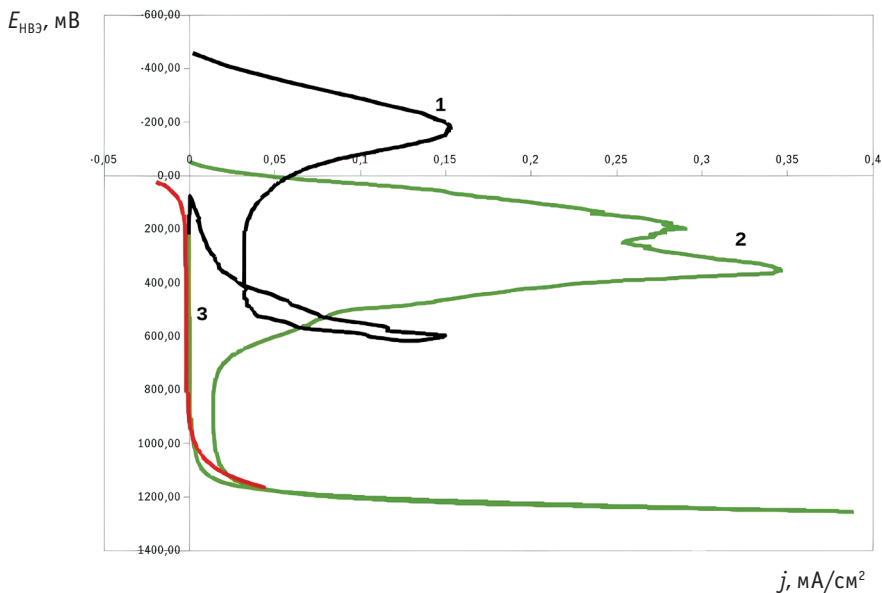


Рис. 3. Усредненные АПК стали 10Х2М-ВД при трех ВХР (модель зоны упаривания) с обратным ходом развертки потенциала из транспассивной области: 1 – нейтральный бескорректный ВХР; 2 – гидразино-аммиачный ВХР; 3 – кислородно-аммиачный ВХР

Как видно из рис. 2, 3, при нейтральном бескоррекционном и гидразино-аммиачном ВХР на АПК есть активационная петля – область активного растворения стали. При кислородно-аммиачном ВХР активационная петля отсутствует – сталь изначально пассивируется. В нейтральном бескоррекционном режиме наблюдается питтинговая коррозия (на АПК есть пересечение катодной поляризации с анодной в виде петли гистерезиса). В гидразино-аммиачном ВХР коррозии не наблюдается, но присутствует на АПК активационная петля. Поэтому при кислородно-аммиачном ВХР обе марки стали меньше всего подвержены коррозии.

В нейтральном бескоррекционном и кислородно-аммиачном ВХР сталь 10Х2М-ВД устойчивее стали 12Х1МФ. В гидразино-аммиачном, наоборот, сталь 12Х1МФ устойчивее стали 10Х2М-ВД, так как максимальная плотность тока на активационной петле стали 10Х2М-ВД выше, чем стали 12Х1МФ.

Для выявления наличия гальваноэффекта использовали схему, представленную на рис. 1, но без вспомогательного электрода. В ячейку с электролитом помещали образец стали 10Х2М-ВД и образец стали 12Х1МФ. Данные образцы коротко замыкали через микроамперметр и проводили измерение силы тока между образцами 12Х1МФ и 10Х2МВД. О наличии гальваноэффекта судили по отклонению силы тока от нуля. Установлено, что гальваноэффект не наблюдается в средах, моделирующих питательную воду при нейтральном бескоррекционном, кислородно-аммиачном и гидразино-аммиачном ВХР. Наиболее выражен гальваноэффект при моделировании зоны упаривания в нейтральном бескоррекционном ВХР. В нейтральном бескоррекционном и кислородно-аммиачном ВХР в качестве катода служит сталь 10Х2М-ВД, в качестве анода – сталь 12Х1МФ. В гидразино-аммиачном ВХР, наоборот, катодом является сталь 12Х1МФ, анодом – сталь 10Х2М-ВД.

Любой гальваноэффект при контакте различных сталей (даже одного класса) снижается со временем из-за поляризации электродов в растворах электролита, т.е. имеет временный характер. Гальваноэффект возможен только в ОПГ, так как при такой конструкции водный теплоноситель контактирует и с парогенераторными трубами, и с корпусом ОПГ, при условии, что корпус и трубы ОПГ изготовлены из различных сталей.

Обобщенные экспериментальные данные по коррозионному поведению сталей в трех ВХР представлены в табл. 1. Отмечено, что в средах, моделирующих питательную воду, обе стали не подвержены коррозии в рассмотренных ВХР.

Заключение

Выбор метода анодных поляризационных кривых (АПК) для исследования системы металл-электролит позволяет провести экспресс-анализ склонности конструкционной стали к общей и питтинговой коррозии и получить количественные закономерности по коррозионному поведению исследуемого материала в водной среде.

Указана химическая модель ВХР, обеспечивающая наибольшую защиту конструкционных сталей ОПГ от коррозии. В условиях кислородно-аммиачного ВХР обе марки стали не подвержены коррозии.

Получены данные о коррозионной устойчивости сталей 10Х2М-ВД и 12Х1МФ в средах, моделирующих питательную воду и зону упаривания (нейтральный бескор-

Таблица 1

Экспериментальные данные коррозионных свойств сталей 10Х2М-ВД и 12Х1МФ в трех ВХР

Марка стали	Водно-химический режим	Тип коррозии	Наличие гальвано-эффекта	Максимальная сила тока в короткозамкнутой системе, мкА
10Х2М-ВД	Нейтральный бескорректционный (питательная вода)	Коррозии нет	Нет	0
12Х1МФ		Коррозии нет		
10Х2М-ВД	Нейтральный бескорректционный (зона упаривания)	Питтинговая	Есть	7 – 9
12Х1МФ		Питтинговая		
10Х2М-ВД	Кислородно-аммиачный (питательная вода)	Коррозии нет	Нет	0
12Х1МФ		Коррозии нет		
10Х2М-ВД	Кислородно-аммиачный (зона упаривания)	Коррозии нет	Есть	3 – 5
12Х1МФ		Коррозии нет		
10Х2М-ВД	Гидразино-аммиачный (питательная вода)	Коррозии нет	Нет	0
12Х1МФ		Коррозии нет		
10Х2М-ВД	Гидразино-аммиачный (зона упаривания)	Коррозии нет	Есть	1 – 3
12Х1МФ		Коррозии нет		

ректционный ВХР, кислородно-аммиачный ВХР, гидразино-аммиачный режим). Склонность к питтингообразованию наблюдается в среде, моделирующей зону упаривания при нейтральном бескорректционном ВХР.

Интенсивность (величина плотности тока) электрохимической коррозии стали 12Х1МФ при нейтральном бескорректционном ВХР в зоне упаривания примерно на два порядка выше, чем при кислородно-аммиачном ВХР. Интенсивность электрохимической коррозии стали 10Х2М-ВД при нейтральном бескорректционном ВХР в зоне упаривания примерно на 1,5 – 2,0 порядка выше, чем при кислородно-аммиачном ВХР.

Гальваноэффект наиболее выражен в среде, моделирующей зону упаривания в нейтральном бескорректционном ВХР. Установлено, что гальваноэффект носит временный характер при контакте в водной среде одностипных сталей в отсутствие отложений продуктов коррозии.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей оптимизации ВХР.

Использованный в работе метод АПК, хотя и позволяет провести экспресс-оценку коррозионных свойств конструкционных сталей, но не заменяет необходимости проведения стендовых исследований по выбору и обоснованию ВХР третьего контура. Согласно [7], при удельной загрязненности 350 г/м² в зоне досыхания остаточной влаги язвенная коррозия трубок испарителя парогенераторов БН-600 достигает 0,5 – 0,8 мм, а БН-800 – 0,04 мм, что соответствует полученным экспериментальным данным о наименьшей склонности к коррозионным процессам в условиях кислородно-аммиачного ВХР.

Литература

1. Бобков В.П., Блохин А.И., Румянцев В.Н., Соловьев В.А., Тарасиков В.П. Справочник по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий. Свойства реакторных сталей и сплавов. М.: ИздаТ, 2014, т. 5, 584 с.

2. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972, 240 с.

3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 622 с.
4. Россина Н.Г., Попов Н.А., Жиликова М.А., Корелин А.В. Коррозия и защита металлов. Часть 1. Методы исследований коррозионных процессов. Издательство Уральского университета, 2019, 112 с.
5. Смыков В.Б. Способ эксплуатации парогенератора типа «натрий-вода» атомной электро-станции. Патент РФ на изобретение № 2475872, 2013 г.
6. Богоявленский В.Л. Коррозия сталей на АЭС с водным теплоносителем. М.: Энергоатомиздат, 1984, 168 с.
7. Тяпков В.Ф. Смыков В.Б., Легких К.Г. Опыт химических промывок от отложений испарителей парогенераторов «натрий-вода» реакторной установки БН-600 Белоярской АЭС. *Теплоэнергетика*. 2022;4:54–63. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363622040063>

Поступила в редакцию 07.03.2025

После доработки 29.05.2025

Принята к опубликованию 10.06.2025

Авторы

Смыков Владимир Борисович, руководитель направления отдела вывода из эксплуатации, к.т.н.,

E-mail: smykov@ippe.ru

Легких Кристина Геннадьевна, начальник лаборатории химико-технологических и радиохимических исследований,

E-mail: kglegkikh@ippe.ru

Асхадуллин Сергей Радомирович, научный сотрудник – химик-аналитик лаборатории химико-технологических и радиохимических исследований,

E-mail: sraskhadullin@ippe.ru

UDC 620.193.4

Electrochemical Research of Corrosion behavior of Steels in Water-Chemical Conditions of the Third Circuit of FN-type reactors

Smykov V.B., Legkikh K.G., Askhadullin S.R.

IPPE JSC,

1 Bondarenko Sq., 249033 Obninsk, Kaluga reg., Russia

Abstract

The results of the study of corrosion resistance of the most common structural steels of the reverse steam generator (10H2M-HP – steam generator tubes and 12H1MF – reverse steam generator body) under conditions simulating the adopted water chemistry modes of fast neutron reactors with sodium coolant were obtained. As a result of the study, it was established that under conditions simulating feedwater, both grades of steel are not subject to corrosion. Pitting corrosion is observed in concentrated solutions simulating the evaporation zone (the drying zone of residual moisture) of a reverse steam generator with neutral non-corrective water chemistry. Under conditions simulating oxygen-ammonia water chemistry in the evaporation zone, both grades of steel are not prone to corrosion. It has been established that the most unfavourable conditions for

the development of corrosion processes in steels occur with neutral non-corrective water chemistry. The most favourable conditions for the passivation of steels and the extension of their service life, according to the results of the study, occur with oxygen-ammonia water chemistry. The intensity (magnitude of current density) of electrochemical corrosion of 12H1MF steel with neutral non-friction water-chemical regime in the evaporation zone is about 2 orders of magnitude higher than with oxygen-ammonia water-chemical mode. The intensity of electrochemical corrosion of 10H2M-HP steel with neutral non-friction water-chemical regime in the evaporation zone is about 1.5 – 2.0 orders of magnitude higher than with oxygen-ammonia water-chemical mode. It has been shown that in the evaporation zone, when two steel grades come into contact, an electrochemical galvanic effect is observed.

Keywords: water chemistry regime, corrosion, evaporation zone, feed water, anodic polarization curve method.

For citation: Smykov V.B., Legkikh K.G., Askhadullin S.R. Electrochemical Research of Corrosion behavior of Steels in Water-Chemical Conditions of the Third Circuit of FN-type reactors. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2025;2:50–57. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2025.2.05> (in Russian).

References

1. Bobkov V.P., Blokhin A.I., Rumyantsev V.N., Soloviev V.A., Tarasikov V.P. Handbook of Material Properties for Advanced Reactor Technologies. Properties of reactor steels and alloys. Moscow, Izdat, 2014, vol. 5, 584 p. (in Russian).
2. Freiman L.I., Makarov V.A., Bryksin I.E. Potentiostatic methods in corrosion research and electrochemical protection. Leningrad, Chemistry Publ., 1972, 240 p. (in Russian).
3. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and corrosion protection. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2002, 622 p. (in Russian).
4. Rossina N.G., Popov N.A., Zhilyakova M.A., Korelin A.V. Corrosion and protection of metals. Part 1. Methods for studying corrosion processes. Izdatelstvo Uralskogo Universiteta, 2019, 112 p. (in Russian).
5. Smykov V.B. Method of operating a sodium-water steam generator at a nuclear power plant. RF Patent No. 2475872, 2013 (in Russian).
6. Bogoyavlenskiy V.L. Corrosion of steels at nuclear power plants with water coolant. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1984, 168 p. (in Russian).
7. Tyapkov V.F., Smykov V.B., Legkikh K.G. Experience Gained with Chemically Cleaning the Evaporators of the Beloyarsk NPP BN-600 Reactor Plant Sodium–Water Steam Generators from Deposits. *Thermal Engineering*. 2022;69(4):279–287. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040601522040061>

Aurhors

Vladimir B. Smykov, Head of the Department of Decommissioning, Cand. Sci. (Engineering), E-mail: smykov@ippe.ru

Kristina G. Legkikh, Head of the Laboratory of Chemical-Engineering and Radiochemical Research, E-mail: kglegkikh@ippe.ru

Sergey R. Askhadullin, Researcher-Chemist-Analyst of the Laboratory of Chemical-Engineering and Radiochemical Research, E-mail: sraskhadullin@ippe.ru