

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ЛИТИЙ-ФЕРРИТНОЙ ПЛЕНКИ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПАРОГЕНЕРАТОРОВ АЭС

**В.П. Горбатьх, С.О. Иванов**

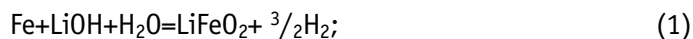
*Московский энергетический институт (технический университет), г. Москва*



Одной из актуальных проблем при эксплуатации парогенератора (ПГ) является предупреждение образования и управление скоростью роста дефектов, появляющихся на теплообменной поверхности (ТОТ) ПГ. Известно, что аустенитная сталь марки X18H10T, из которой изготовлены ТОТ, при параметрах второго контура склонна к хлорид-кислородному коррозионному растрескиванию (КР). Следовательно, уменьшение актов взаимодействия ионов хлора и кислорода, которые являются активаторами коррозии, со сталью должно привести к снижению КР. Этого можно добиться за счет введения во второй контур гидроксида лития (LiOH). При этом на поверхности металла создается литий-ферритная пленка, которая пассивирует металл и является эффективным барьером на пути миграции как ионов, активирующих КР, так и ионов сплава.

Экспериментально установлено, что гидроксид лития взаимодействует с чистой (без оксидов и отложений) поверхностью сплавов на основе железа в несколько стадий [1]:

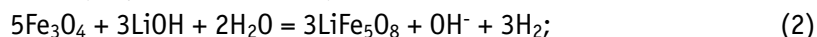
1 стадия – образование феррита лития и водорода при одновременном нарушении пассивного состояния сплава



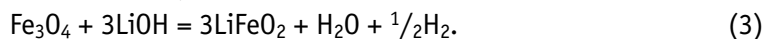
2 стадия – образование на поверхности металла покрытия из нерастворимого феррита лития;

3 стадия – формирование сплошного покрытия из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LiFeO}_2$ , при этом скорость реакции 1-ой стадии становится минимальной; соотношение Li/Fe в покрытии зависит от концентрации лития в воде.

4 стадия – взаимодействие магнетита с гидроксидом лития по одному из вариантов: при  $C_{\text{LiOH}} < 1\%$  образуется  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  по реакции



при  $C_{\text{LiOH}} > 1\%$  образуется  $\text{LiFeO}_2$  по реакции



По мере образования  $\text{LiFeO}_2$  расходуется  $\text{LiOH}$ , концентрация которого падает до тех пор, пока не закончится формирование стабильной пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и скорость коррозии не станет минимальной. Аналогично (3) можно описать процесс взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiOH}$ . Образование разных комплексных соединений гидроксида лития с металлом связано с расходом части этого щелочного реагента на трансформацию магнетита. Сорбируясь на поверхности магнетитового кристалла в поре пленки, ион лития вызывает образование электрического поля, запирающего анодный ток. Скорость коррозии резко замедляется по причине нерастворимости пленки феррита лития в воде. Ферриты и ферраты лития, нерастворимы в воде в отличие от ферритов и ферратов натрия и калия (а также других щелочных металлов), имеют структуру керамики [2] и обладают высоким диффузионным сопротивлением на пути миграции водорода, кислорода, железа и других атомов и ионов [3]. В силу этого ферриты и ферраты лития обладают высокими защитными свойствами и снижают скорость процесса коррозии на несколько порядков (в том числе и КР). Таким образом, гидроксид лития следует считать сильным пленкообразующим неорганическим ингибитором.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1. показана экспериментальная установка для проведения эксперимента при атмосферном давлении.

В эксперименте определялась устойчивость к КР в кипящем 40-процентном растворе  $\text{MgCl}_2$  мартенситной стали марки X12M [4] в режиме микродозировок  $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ . Предварительно все 200 стальных образцов  $5 \times 40 \times 0,1$  мм подверглись автоклавированию в течение 300 ч при температуре  $20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, но в разных средах: 100 в водном 1-процентном растворе  $\text{LiOH}$ ; 100 в дистилляте. В 50-ти образцах каждой сотни были созданы механические напряжения путем U-образного изгиба. После автоклавирования образцы помещались в кассету, состоящую из двух горизонтальных перфорированных пластин-«горизонтов», которые крепятся на фиксаторах из фторопласта-4Б. Номера горизонтов снизу вверх 1–1; 1–2 (первая цифра – номер кассеты, вторая – номер горизонта). На каждом горизонте устанавливается  $N_{\text{исп}} = 50$  образцов. Горизонт: 1–1 – образцы не напряженные; 1–2 – образцы напряженные, подвергнутые автоклавированию в водном 1-процентном растворе  $\text{LiOH}$ ; 2–1 – образцы не напряженные; 2–2 – образцы напряженные, подвергнутые автоклавированию в дистиллированной воде. В рабочую камеру – кварцевый стакан, помещенный над обогревательным прибором, заливается коррозионная среда и доводится до температуры  $136^\circ\text{C}$ . Каждые 60 мин визуально снимаются показания о количестве разрушенных образцов и заносятся в таблицу. Через каждые 10 ч наблюдений (данный период взят на основе данных, приведенных в работах [5, 6]), для восстановления пленки образцы кассеты № 1 ставятся в 1-процентный раствор  $\text{LiOH}$ , образцы

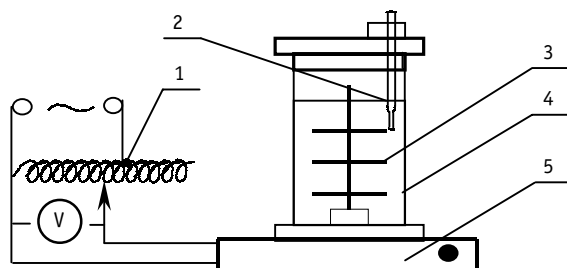


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – автотрансформатор; 2 – термометр; 3 – держатель образцов; 4 – стакан кварцевый; 5 – электронагреватель

кассеты № 2 в дистиллированную воду. Косвенным признаком протекания реакции восстановления пленки служило уменьшение концентрации  $\text{LiOH}$  в исходном растворе, определяемое по тарировочной кривой [6].

Длительность эксперимента 700 ч, после завершения наблюдения на горизонте 2–1 осталось 22 образца, на 1–1 осталось 50 (отсутствует разрушение образцов). На горизонтах 2–2 и 1–2 к моменту окончания эксперимента не осталось неразрушенных образцов. Образцов с зародышами трещин на момент окончания наблюдений на горизонте 2–1, 1–1 не было.

Известно, что на окисленной или загрязненной отложениями поверхности  $\text{LiOH}$  в первую очередь расходуется на взаимодействие с магнетитом, а затем идет формирование покрытия комбинированного состава ферритов лития и магнетита. Наличие эксплуатационных отложений на ТОО ПГ АЭС с ВВЭР будет тормозить процесс образования сплошного покрытия из феррита лития. Состояние поверхности металла ТОО ПГ АЭС с ВВЭР при эксплуатации обусловило проведение еще одного эксперимента при параметрах выше атмосферного. В эксперименте определялась устойчивость к КР в 40-процентном высокотемпературном растворе  $\text{MgCl}_2$  аустенитной стали марки 08Х18Н10Т в режиме микродозировок  $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$  с учетом формирования защитной пленки на загрязненной поверхности.

Предварительно 30 стальных образцов  $50 \times 10 \times 0,5$  мм подверглись автоклавированию в течение 400 ч при температуре  $80^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, но в разных средах: серия 1–20 образцов в водном 1-процентном растворе  $\text{LiOH}$ ; серия 2–10 образцов в дистилляте. Перед автоклавированием в половине образцов из каждой партии были созданы механические напряжения путем U-образного изгиба. Эксперимент был проведен на установках кафедры АЭС МЭИ (ТУ).

Специально для проведения ускоренных коррозионных испытаний в коррозионно-активных средах (КАС) была подвергнута модернизации рабочая камера стенда (рис. 2). Для предотвращения соприкосновения КАС непосредственно с материалом рабочей камеры была изготовлена капсула (во избежание опасности преждевременного разрушения самой установки вследствие КР ее элементов под одновременным воздействием агрессивных среды, повышенной температуры и механических напряжений, определяющих интенсивность КР).

Было также использовано приспособление, препятствующее контакту КАС, вводимой в капсулу, с водной средой камеры термостата. Автоклавируемые образцы закреплялись на держателе (7), капсула (6) заполнялась 40-процентным водным раствором  $\text{MgCl}_2$ . Перекрывался вентиль дренажа (9), и рабочая камера (5) термостата заливалась дистиллированной водой, в наполненную камеру помещается заполненная капсула с образцами (8). Устанавливалась термопара (1) вместе с крышкой (3) и закреплялся верхний фланец (2). Стенд разогревался до температуры  $150^\circ\text{C}$  при давлении  $P = 0,5$  МПа.

После первой наработки (45 ч) образцы обеих серий подверглись повторному автоклавированию в водном 1-процентном растворе  $\text{LiOH}$ . Через каждые 13 ч после первого осмотра фиксировались показания о количестве разрушенных образцов и заносятся в табл. 1, а также производилось восстановление пленки в режиме микродозирования  $\text{LiOH}$ .

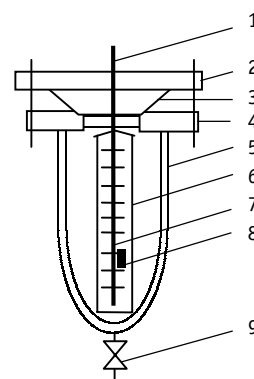


Рис. 2. Схема рабочей камеры (термостата) статического коррозионного стенда:

- 1 – термопара; 2 – фланец верхний; 3 – крышка;
- 4 – фланец нижний; 5 – корпус; 6 – капсула;
- 7 – держатель образцов; 8 – образец;
- 9 – вентиль дренажа

Таблица 1

**Экспозиция разрушения образцов в 40-процентном растворе  $MgCl_2$**

Номер образца	Время разрушений, ч	
	Серия 1	Серия 2
1	315	315
2	315	315
3	315	342
4	315	342
5	315	342
6	315	342
7	315	342
8	342	385
9	385	385
10	430	
11	430	
12	430	
13	541	
14	678	
15	807	

Через 1000 ч эксперимента из серии 1 не разрушилось 5 образцов, из серии 2 – 1 образец.

Наблюдения проводились по плану  $[NUT]$ , где  $N$  – количество объектов, предназначенных для наблюдения,  $U$  – отсутствие замены или восстановления отказавших объектов,  $T$  – наблюдения заканчиваются по истечении фиксированного интервала времени. Выборка содержит полные и неполные наработки, причем все неполные наработки равны друг другу и наблюдение за объектами прекращается в какой-то момент времени. К моменту окончания наблюдений часть объектов отказала, другая часть продолжает работать, но неизвестно как долго эти объекты проработают без отказа. Для математической обработки были применены непараметрические методы, т.к. нет необходимости аналитического описания закона распределения (это сделано в соответствии со следствием 1 центральной предельной теоремы [7] и ГОСТ [8]). В расчете был использован метод множительной оценки для определения вероятности безотказной работы и эмпирической функции распределения наработки до отказа, которые вычисляются по соотношениям:

$$p^*(t_i) = \prod_{t_j \leq t_i} [1 - 1/(N_j + 1)] \quad (4)$$

$$F_N(t_i) = 1 - p^*(t_i), \quad (5)$$

где  $N_j$  – количество работоспособных объектов после отказа при наработке  $t_i$ .

Точечная оценка вероятности безотказной работы за наработку  $t$  ( $t < t_r$ , где  $t_r$  – наработка до отказа) определялась с помощью линейной интерполяции значения эмпирической функции распределения наработки до отказа.

$$p^*(t) = dp^*(t_v) + (1-d)p^*(t_{v-1}), \quad (6)$$

где  $t_v$  и  $t_{v-1}$  – наработки до отказа, между которыми лежит наработка  $t$ .

$$d = \frac{t - t_{v-1}}{t_v - t_{v-1}}. \quad (7)$$

Для цензурированных слева выборок [9–11] была получена нижняя граница средней наработки до отказа по формуле

$$T_0 = \mu_1(t) = \sum_{i=1}^r t_i [F_N(t_i) - F_N(t_{i-1})] + [1 - F_N(t_r)] \times Z, \quad (8)$$

где  $Z = \max(t_r, \tau_r)$ ;  $t_0 = 0$ .

Оценена вероятность безотказной работы  $p^*(t)$  для значений наработок  $t$ , равных математическому ожиданию. Математическое ожидание определяется по формуле [12]:

$$\mu_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (9)$$

Выборочное значение второго центрального момента определено по формуле:

$$\bar{\mu}_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_1)^2 \quad (10)$$

Вычисления по формуле (10) дают состоятельную, но смещенную оценку второго момента. Несмещенной и состоятельной будет оценка

$$\mu_2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_1)^2. \quad (11)$$

Использованные подходы к обработке экспериментальных данных позволили получить несмещенные, состоятельные, асимптотически нормальные оценки значений функции распределения наработок образцов до отказа.

Для горизонта 1–2:  $T_0 = 79$ ;  $\mu_2 = 54$ ;  $p^*(\mu_2) = 0,4$ ; для горизонта 2–2:  $T_0 = 8$ ;  $\mu_2 = 3,7$ ;  $p^*(\mu_2) = 0,86$ . Для серии 1:  $T_0 = 706$ ;  $\mu_2 = 562$ ;  $p^*(\mu_2) = 0,59$ ; для серии 2:  $T_0 = 570$ ;  $\mu_2 = 346$ ;  $p^*(\mu_2) = 0,64$ .

Коэффициент увеличения времени до разрушения напряженных образцов, подвергнутых режиму «микродозировки», по сравнению с образцами без режима «микродозирования» LiOH:

- по времени до разрушения первых образцов для горизонтов 1–2/2–2:

$$k^1 = \frac{t_1^{1-2}}{t_1^{2-2}} = \frac{180}{4} = 45;$$

- по времени, представленным математическим ожиданием, для горизонтов 1–2/2–2:

$$k^1 = \frac{\mu_2^{1-2}}{\mu_2^{2-2}} = \frac{54}{3,7} = 14,6;$$

- по средней наработке образцов до отказа для горизонтов 1–2/2–2:

$$k^1 = \frac{T_0^{1-2}}{T_0^{2-2}} = \frac{79}{8} = 9,8.$$

Коэффициент увеличения времени до разрушения образцов, подвергнутых режиму «микродозировки», с предварительно сформированной пленкой к образцам без предварительной обработки LiOH:

- по времени до разрушения первых образцов для серий 1/2:

$$k^2 = \frac{t_1^1}{t_1^2} = \frac{315}{315} = 1;$$

- по времени, представленным математическим ожиданием, для серий 1/2:

$$k^2 = \frac{\mu_1^1}{\mu_1^2} = \frac{562}{346} = 1,6;$$

- по средней наработке образцов до отказа для серий 1/2:

$$k^2 = \frac{T_0^1}{T_0^2} = \frac{706}{570} = 1,3.$$

Существенное увеличение наработки до первого отказа (в 45 раз), а средней наработки до отказа (в 9,8 раза) подтверждает эффективность технологического режима «микродозировок» LiOH. Схожесть экспозиций до разрушения в эксперименте, проведенном при давлении выше атмосферного, показывает, что защитная пленка начинает формироваться при начале микродозировок LiOH, однако эффективность применения этого технологического приема заметно слабее и составляет всего 1,3 раза по приращению среднестатистической наработки до отказа.

## ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований можно рекомендовать:

1. Проведение «мокрой» консервации оборудования второго контура АЭС в стояночном режиме в растворе LiOH для создания защитной пленки от коррозионных повреждений при  $10 < \text{pH} < 10,5$ .
2. Проводить после удаления отложений с ТОТ ПГ (химической промывки) дополнительно этап нейтрализации сорбированных остатков моющих композиций и этап восстановления пассивного состояния металла посредством формирования литий-ферритной защитной пленки.
3. Поддерживать сплошность пленки во время эксплуатации путем коррекционной обработки питательной воды раствором LiOH (микродозировкой) для поддержания  $\text{pH} = 9,3 \pm 0,3$  и полным замещением аммиака.

Предлагаемые мероприятия будут способствовать увеличению наработки до первого отказа кратно 45, а средней наработки до отказа в 9,8 раза.

## Литература

1. Кригер Э.М., Третьяков Ю.Д. Исследование реакций, ведущих к образованию литиевого и литий-натриевого ферритов: Физика и химия ферритов: – М.: МГУ, 1973. – С. 256-268.
2. Архаров В.И., Самойленко З.А., Пащенко В.П. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – Вып. 6. – С. 827-832.
3. Тимашев С.Ф. О механизме действия ингибиторов коррозии. // Защита металлов. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 176-180.
4. Машиностроение. Энциклопедический справочник (разд. 2 «Материалы машиностроения»). – М., 1947. – Т. 3.
5. Разработка водохимического режима оборудования контуров АЭС с ВВЭР. Исследование влияния литийсодержащих водных сред на коррозионное поведение сталей различного класса: Отчет о НИР (заключительный, № 1)/МЭИ – кафедра АЭС; № ГР 01970000717; №Т 1075960. – М., 1998. – 38 с.
6. Дубар А. Коррозионная усталость трубных пучков парогенераторов АЭС с ВВЭР: Автореф. дис. канд. техн. наук. – М., 2002. – 20 с.
7. Болотин В.В. Ресурс машин и конструкций. – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
8. ГОСТ 27.201-81 Надежность в технике. Оценка показателей надежности при малом числе наблюдений с использованием дополнительной информации.
9. Надежность и эффективность в технике: Справочник (в 10 т.). – Т.6. Экспериментальная обработка и испытания. – М.: Машиностроение, 1989. – 415с.

10. *Севецев Н.А.* Надежность сложных систем в эксплуатации и обработке. – М.: Высшая школа, 1989. – 154 с.
11. *Скрипник В.М., Назин А.Е.* Оценка надежности технических систем по цензурированным выборкам. – Минск: Наука и техника, 1981. – 144 с.
12. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 1999. – 384 с.

Поступила в редакцию 4.09.2006