

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РОСТА ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ФЕРРИТНО- МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ В ПОТОКЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Ю.В. Шумов, И.Н. Горелов, Ю.А. Федоров

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Приведены результаты рентгеновских исследований поверхности макета с оболочкой из ферритно-мартенситной стали ЭП 823 (16Х12М2ВСБФР) без предварительно нанесенного защитного оксидного покрытия после его испытаний в циркуляционном стенде в потоке эвтектического сплава свинец-висмут. Состояние поверхности оболочки и параметры образовавшейся на ней после испытаний оксидной пленки оценивались рентгеновским методом с использованием рентгеновского дифракционного сканирования поверхности макета.

Установлено, что скорость роста толщины оксидной пленки, сформировавшейся во время испытаний, немонотонно зависит от температуры. Монотонный, плавно затухающий ее рост в интервале температур 300–(500–560)°С в конце этого интервала переходит в резкий спад, так что при температуре 600°С скорость роста оксидной пленки в рассматриваемом режиме окисления такая же, как и при температуре 325°С. Во всем рассматриваемом температурном интервале рентгеновский фазовый состав сформировавшейся пленки соответствовал шпинели. При температуре, соответствующей точке перегиба на кривой (скорость роста оксидной пленки от температуры), в пленке появляется структурная дефектность, характеризующаяся уширением всех рентгеновских линий шпинели, увеличивающимся при дальнейшем повышении температуры. При температуре 600°С это уширение составило ~150%. В окрестности упомянутой точки перегиба также наблюдается локальный спад интенсивности фона рентгенограммы поверхности на ~30% с полушириной ~100 мм по длине макета (~40°С в пересчете координаты на температуру).

ВВЕДЕНИЕ

Оболочки твэлов для реакторов с жидко-металлическим теплоносителем работают в контакте с теплоносителем в интервале температур, от температуры входа до температуры выхода теплоносителя из активной зоны реактора. В реализованных проектах этот интервал составляет несколько сотен градусов. При обосновании ра-

© Ю.В. Шумов, И.Н. Горелов, Ю.А. Федоров, 2004

ботоспособности оболочек твэлов в условиях реактора нужны сведения об их поведении при длительных испытаниях в теплоносителе во всем упомянутом температурном интервале. В некоторых случаях при вне реакторном моделировании этих условий в циркуляционных стендах для получения температурного перепада в рабочем участке используется метод рекуперации.

В настоящей работе приведены результаты исследования оксидного покрытия в таком свинцово-висмутовом стенде в режиме контурной пассивации, т.е. при окислении в циркуляционном контуре поверхности стали, не имеющей предварительно нанесенного защитного покрытия. Контурная пассивация представляет значительный интерес для технологии тяжелого теплоносителя и неоднократно исследовалась ранее [1], но только после испытаний в стендах с изотермическим рабочим участком. Настоящая работа стимулировалась обнаружением термической структурной неустойчивости предварительно нанесенного защитного оксидного покрытия в ходе длительных испытаний в циркуляционном стенде с неизотермическим рабочим участком [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Испытанный образец представлял собой трубчатый макет, имеющий сердечник. В качестве оболочки использовалась ребристая труба из стали 16Х12М2ВСБФР $\varnothing 8 \times 0.4$ мм по гладкой части длиной 1 м, в состоянии заводской поставки с полированной поверхностью. В качестве сердечника применялись цилиндрические блочки из гидроциркония с водородонепроницаемым покрытием диаметром 6.9 мм общей длиной 800 мм. Свободное пространство между оболочкой и сердечником было заполнено натрием. Концевые пробки герметизировались сваркой.

Условия испытаний

Испытания макета были проведены в свинцово-висмутовом циркуляционном стенде с перепадом температуры по длине макета 300-600°C, создававшимся методом рекуперации. Во время испытаний макет находился в вертикальном положении в трубе из ферритно-мартенситной стали $\varnothing 12 \times 0.4$ мм. Рабочий участок состоял из семи подобных модулей, собранных в плотный пучок, помещенных в общую обечайку. Температура на оболочке макета создавалась за счет теплообмена между нисходящим потоком свинцово-висмутового сплава, протекающего через трубные зазоры модулей, сформированные поверхностью макетов и внутренней поверхностью труб $\varnothing 12 \times 0.4$ мм, и восходящим потоком свинцово-висмутового сплава, протекающим через зазоры, сформированные наружной поверхностью труб $\varnothing 12$ мм в пучке упомянутых ранее модулей и внутренней поверхностью обечайки. Температуры нисходящего и восходящего потоков сплава на входе составляли соответственно 600°C и 300°C. Ввод восходящего потока сплава осуществлялся на уровне нижнего конца макетов. Ввод нисходящего потока сплава осуществлялся на расстоянии 700 мм от нижнего конца макетов. Скорость протекания сплава в межтрубном зазоре модуля составляла 0.6 м/с. По результатам зондирования температура восходящего потока сплава менялась приблизительно линейно по длине рабочего участка.

Испытания проведены при постоянной концентрации кислорода в сплаве, равной его концентрации на входе в рабочий участок и соответствующей его активности в сплаве 10^{-2} - 10^{-4} (при 460-480°C).

Длительность испытаний составила 1500 ч.

Методика рентгеновских исследований

Первичная информация о состоянии поверхности макета после испытаний была получена с помощью рентгеновского дифракционного сканирования по нестандартной методике, описанной ранее [3], и с помощью рентгеновского количественного фазового анализа.

Для проведения сканирования использовалась приставка к рентгеновскому гониометру Гур-3 лабораторного изготовления, с помощью которой макет устанавливался в гониометре горизонтально в положении, необходимом для проведения съемки со шлифа для касательной плоскости к его поверхности. В таком положении макет с сохранением требований упомянутой схемы рентгеновской съемки мог поворачиваться вокруг своей оси, сдвигаться вдоль нее с ручной подачей, а также перемещаться вдоль оси с приводом от электродвигателя с постоянной скоростью 5-50 мм/мин и с отметкой координаты текущего положения исследуемой точки макета на ленте самописца. В любом из таких положений с поверхности образца могла быть снята рентгенограмма в интервале углов $120^\circ(2\theta)$.

Определение толщины оксидной пленки проводилось по эталонам с применением нескольких известных вариантов фазового анализа: по интегральной интенсивности рентгеновской линии пленки (шпинели), по ослаблению интенсивности рентгеновской линии стали (подложки), с использованием отношения интегральных интенсивностей близко расположенных линий шпинели (пленки) и стали (подложки). Рентгеновские съемки проводились на рентгеновском аппарате ДРОН-1 с использованием рентгеновской трубки БСВ-9 с хромовым анодом без монохроматизации. Первичный рентгеновский пучок на образце имел размеры 3×3 мм.

Для грубой оценки химического состава поверхности использовалось сравнение интенсивности рентгеновского фона рентгенограммы при съемке на хромовом и кобальтовом излучении без фильтра и монохроматизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рентгенограммах поверхности макета (не приводятся), снятых в интервале углов $25-110^\circ(2\theta)$ в точках с координатами 200, 400, 600, 800 мм от низа макета, присутствовали только линии шпинели и стали. Все линии шпинели в верхней части поверхности макета были уширены. Ширина линий стали мало менялась по поверхности макета.

Изменение интенсивности линий шпинели и стали на рентгенограммах и сканограммах по поверхности макета упорядочено и взаимосвязано. В разных точках поверхности макета интенсивности одинаковых линий отдельной фазы значительно различаются, но в каждой отдельной точке соотношение между интенсивностями линий одной фазы почти не меняется. В каждой точке поверхности макета при увеличении интенсивности линий стали интенсивность линий шпинели возрастает и обратно. Эти факты, а также проконтролированное до испытаний постоянство текстуры стальной оболочки по длине макета (постоянство рентгеновского качества поверхности оболочки по длине макета) свидетельствуют о том, что в непостоянных по температуре условиях проведенных испытаний на поверхности макета сформировалась оксидная пленка с переменными по длине макета параметрами. Проведенные исследования позволяют получить представление об изменении четырех параметров оксидной пленки: фазового и химического состава, толщины и структурной дефектности.

Результаты рентгеновского сканирования поверхности макета после испытаний приведены на рис. 1. Сканогаммы получены при перемещении рентгеновского пучка по всей длине макета вдоль 4-х винтовых образующих цилиндрической поверх-

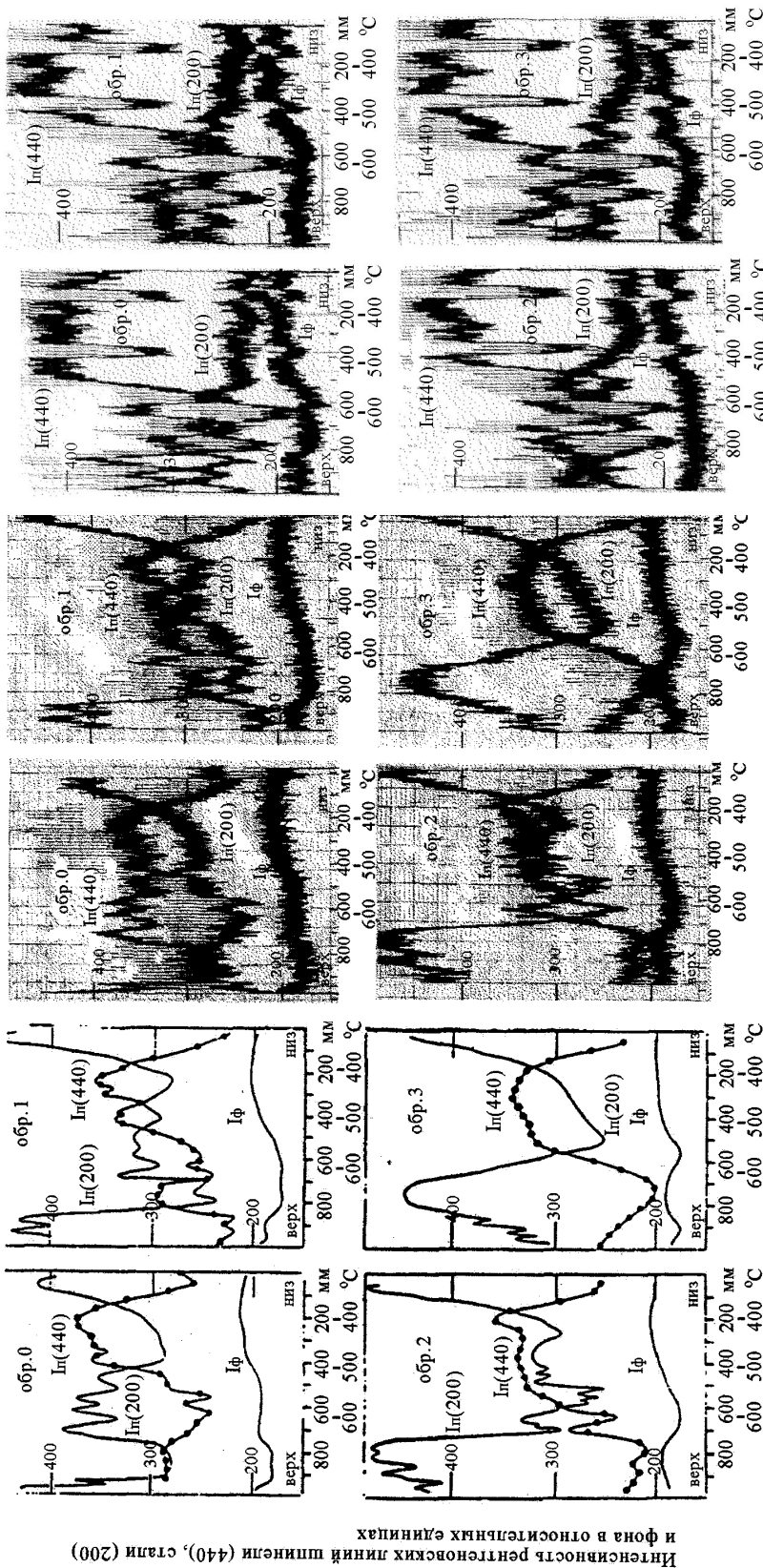


Рис. 1а. Сканограммы поверхности макета с водородо-нейтральным сердечником после испытаний. Оксидное покрытие на поверхности оболочки макета до испытаний отсутствовало. Сканограммы получены регистрацией пиковых интенсивностей рентгеновских линий шпинели (440), стали (200) и фона вдоль четырех образующих поверхности оболочки макета. Прорисовка контура сканограммы, полученного на самописце.

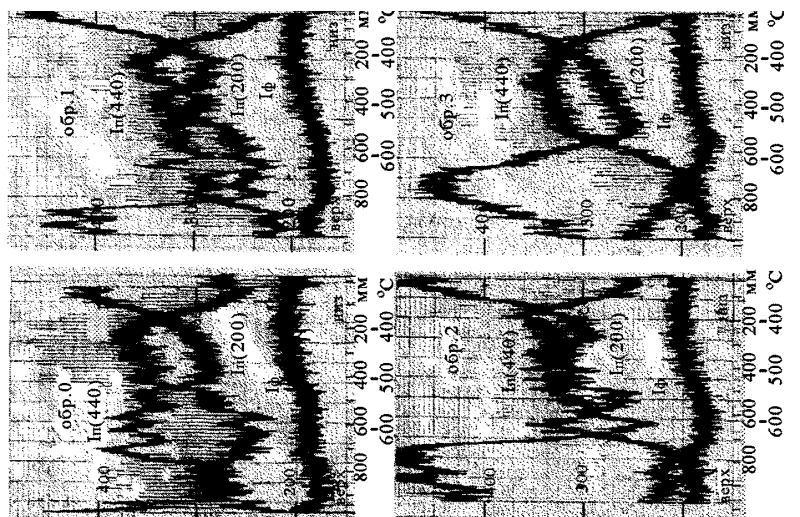


Рис. 16. Сканограммы поверхности макета с водородо-нейтральным сердечником после испытаний. Оксидное покрытие на поверхности оболочки макета до испытаний отсутствовало. Сканограммы получены регистрацией пиковых интенсивностей рентгеновских линий шпинели (440), стали (200) и фона вдоль четырех образующих поверхности оболочки макета. Копия записи с ленты самописца.

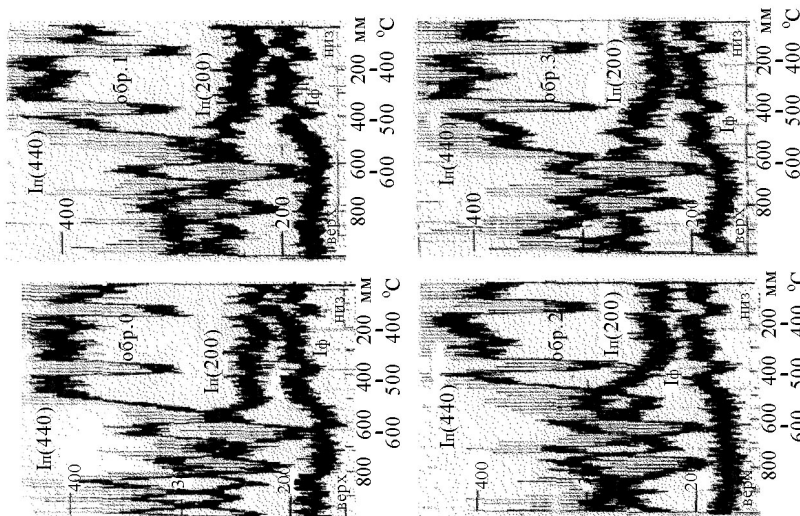


Рис. 1в. Сканограммы поверхности макета с геттеросодержащим сердечником сталь-сплав U-Zr после испытаний. До испытаний на поверхность макета была нанесена защитная оксидная пленка. Сканограммы получены регистрацией пиковых интенсивностей рентгеновских линий шпинели (440), стали (200) и фона вдоль четырех образующих поверхности оболочки макета. Копия записи с ленты самописца.

ности макета, равно удаленных от ребер, с регистрацией пиковой интенсивности рентгеновской линии шпинели с индексами (440), стали с индексами (200) и фона рентгенограммы между этими линиями.

Однотипные сканограммы, полученные по различным образующим, подобны, но не совпадают полностью. Сходство сканограмм состоит в том, что на значительной части длины макета, находившейся на участке с рекуперативно организованным теплообменом (700 мм от низа) и удаленной от обоих его концов, имеет место значительный по отношению к его концам спад интенсивности дифракционной линии стали с индексами (200) и подъем интенсивности дифракционной линии шпинели с индексами (440). При этом положения минимума и максимума соответственно этих величин на одной сканограмме не для всех образующих совпадают по координате. В верхней части рассматриваемого участка макета фон сканограмм понижен на ~15%.

Сканограммы идентичны в нижнем участке макета, на длине первых 150 мм, где пиковые интенсивности дифракционных линий шпинели и стали линейно меняются с координатой (соответственно возрастают и убывают), а фон постоянен. На остальных участках поверхности макета сканограммы, сохраняя общую тенденцию, заметно различаются. На участке с координатами 150-(400-500) мм от нижнего конца макета на сканограммах линии стали (200) по трем образующим продолжается спад интенсивности. Он менее быстрый, чем на предыдущем участке, и в конце этого участка для каждой из рассматриваемых образующих фиксируется абсолютный минимум интенсивности. По четвертой образующей на этом участке макета имеет место немонотонный подъем интенсивности и абсолютный минимум интенсивности фиксируется в начале этого участка. На участке с координатами 150-(400-550) мм от нижнего конца макета на сканограммах линии шпинели с индексами (440) происходит сначала замедление до координаты 200-250 мм, потом плавное прекращение роста и затем незначительный спад интенсивности. К концу этого интервала также происходит заметный спад интенсивности фона. На участке макета, находящемся в пределах верхней части рабочего участка с координатами (400-550)-700 мм, на сканограммах линии стали (200) по трем образующим фиксируется сильный рост интенсивности, иногда немонотонный. По четвертой образующей на этом участке происходит незначительный немонотонный рост интенсивности. На сканограммах по линии шпинели (440) на этом верхнем участке макета фиксируется резкий спад интенсивности, одинаковый по трем образующим и значительно более сильный по четвертой образующей № 3 фона. На этом участке интенсивность фона достигает минимума по всем образующим, составляющего ~85% от интенсивности фона в нижней части макета.

Графики изменения полуширины и интегральной интенсивности рентгеновской линии шпинели с индексами (440) и интегральной интенсивности рентгеновской линии стали с индексами (200) вдоль одной (№3) винтовой образующей поверхности макета, полученные по точкам через 50 мм приведены на рис. 2. Для получения этих данных в каждой такой точке снимался участок рентгенограммы, содержащий упомянутые рентгеновские линии. Выбор исследованной винтовой образующей был сделан, исходя из вида непрерывных сканограмм, снятых по ней, не имеющих локальных немонотонностей. Это свидетельствует о малости рассмотренных ниже температурных возмущений, создаваемых гидравлическими эффектами, приводящих к нелинейному искажению температурного поля. По-видимому, представленная на рис. 2 кривая достаточно точно характеризует изменение полуширины рентгеновской линии шпинели с индексами (440) в зависимости от температуры при ее изменении по длине макета в пределах рабочего участка, близком к линейному. Ширина этой линии постоянна в нижней части макета с координатами 0-150 мм (300-350°C), медленно

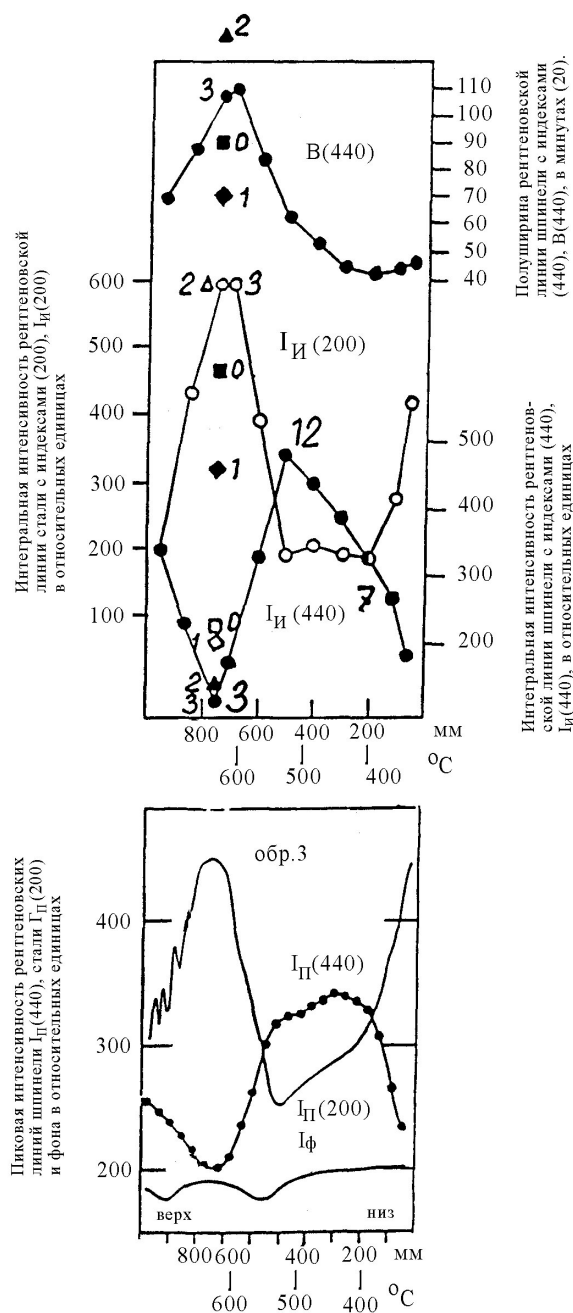


Рис. 2. Сканограммы поверхности макета с водородонейтральным сердечником без оксидной пленки на поверхности в начале испытаний. Приведены непрерывные сканограммы (вверху) по пику интенсивности рентгеновских шпинели, стали (200) и фону, записанные по одной образующей (#30), и сканограммы, сделанные по точкам (внизу) для той же образующей, по интегральной интенсивности линии шпинели (440), стали (200) и полуширине линии шпинели (440). Мелкими цифрами, темными и светлыми фигурами отмечены интегральные интенсивности этих линий в сечении с координатами 750 мм от низа. Крупными цифрами отмечена толщина оксидной пленки в трех сечениях

возрастает в 1.5 раза на участке макета с координатами 150-(400-550) мм (350-530°C) и быстро возрастает еще в 1.8 раза на участке макета с координатами (400-550)-700 мм (530-600°C).

На рис. 2 приведены интегральные интенсивности рентгеновской линии шпинели с индексами (440), полученные, исходя из приведенных на этом рисунке значений полуширины этой линии. Эта процедура совместила по координате максимум на сканограмме линии (440) шпинели с минимумом на сканограмме линии (200) стали, существенно не совпадающих на пиковых сканограммах этих линий.

Также на рис. 2 приведены результаты расчета толщины оксидной пленки в отдельных точках упомянутой образующей поверхности макета, сделанные по эталонированию отношения интегральных интенсивностей рентгеновских линий шпинели с индексами (440) и стали с индексами (200), $I_{И}(440)_{шп}/I_{И}(200)_{ст}$, а в некоторых случаях просто по интегральной интенсивности рентгеновской линии шпинели с индексами (440). По результатам этих расчетов толщина оксидной пленки, средняя скорость окисления и температурный темп окисления неодинаковы по длине макета.

Результаты измерения фона рентгенограммы для железа, хрома, ферритно-мартенситной стали без покрытия и с оксидным покрытием, полученным по разным режимам окисления, и свинца приведены в табл. 1. Рентгенограммы получены в том же режиме съемки, в котором исследовалась поверхность макета. Приведенное на рис. 1 изменение интенсивности фона по длине макета фиксируется на хромовом излучении и не наблюдается на кобальтовом излу-

Таблица 1

Результаты измерения фона на рентгенограммах

№ п/п	Материал образца	Интенсивность фона в единицах относительных	
		Со анод без фильтра	Сг анод без фильтра
1.	Сталь ЭП 823	1	1
2.	Ст. 3	1	1.44
3.	Хром (шлиф)	1	0.36
4.	Свинец	0.41	0.14
5.	Оксидная пленка на стали ЭП823 без хрома с содержанием Рв 0,57 мг/см ²	0.72	0.79
6.	Оксидная пленка на стали ЭП823 без хрома с содержанием Рв 0,68 мг/см ²	0.68	0.67
7.	Оксидная пленка на стали ЭП823 без хрома и свинца	0.95	1

чении. Свинец при таких режимах окисления в оксидной пленке отсутствует, поэтому наблюдаемое различие в изменении интенсивности фона по длине макета на различных излучениях связано с изменением концентрации хрома в оксидной пленке. По грубой оценке уменьшению интенсивности фона на 15% соответствует увеличение концентрации хрома в пленке до ~40%.

Все полученные результаты по исследованию толщины, дефектности (полуширины рентгеновских линий) и химического состава оксидной пленки на разных участках по длине макета, находящихся во время испытаний при разных температурах суммированы в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования состояния оксидного покрытия, образовавшегося при контурной пассивации методом рентгеновского дифракционного сканирования

Координатный интервал по длине макета, мм	0–150	150 – (450–550)	(450–550) – 700
Температурный интервал по длине макета, °С	300–350	350–530	530–600
Толщина оксидной пленки, мкм	0.5–1.5 – (6–8)	(6–8) – (11–13)	(11–13) – (3–5)
Полуширина рентгеновской линии шпинели (440) '(2θ)	45	45–60	60–110
Скорость окисления в интервале мм/ч×10 ⁻⁹ мкм/ч×10 ⁻⁵	0.66–4.6	4.6–7.9	7.9–1.58
Температурный темп изменения скорости окисления в интервале мкм/ч °С×10 ⁻¹¹ мкм/ч °С×10 ⁻⁷	7.9	1.83	9.
Температурный темп изменения полуширины рентгеновской линии шпинели (440) в интервале '(2θ)/°С×10 ⁻¹	0.	0.83	7.1

ОБСУЖДЕНИЕ

Температурно-временные закономерности окисления ферритно-мартенситных сталей в сплаве свинец-висмут с различным содержанием кислорода неизвестны. В рассмотренных условиях окисление стали ЭП823 в сплаве свинец-висмут не следует простейшим диффузионным закономерностям, характерным для чистых металлов. По ряду признаков оно напоминает высокотемпературное окисление хромистых и хромо-никелевых сталей на воздухе и в углекислом газе, которое происходит в режиме, получившим название коррозионной автозащиты [4]. Коррозионная автозащита проявляется в том, что первоначальный окисел, образующийся на границе металлический сплав–окислительная среда и находящийся в термодинамическом равновесии с этой средой, на границе с окисляющимся металлическим сплавом частично преобразуется в новый окисел с другим составом, находящимся в равновесии с окисляющимся металлическим сплавом. В ходе этого диффузионного процесса, идущего одновременно с окислением, на границе с окислительной средой образуются новые фазы, в которых окислообразующий катион имеет меньшую подвижность, чем в первоначальном окисле. Экспериментально показано, что именно коррозионная автозащита обеспечивает высокую жаростойкость хромо-никелевых и хромистых сталей за счет образования в оксидной пленке слоев из хромо-никелевых и хромистых нормальных шпинелей и смешанных железо-хромистых оксидов на основе гематита [5]. Эти фазы создают диффузионный барьер, уменьшающий поток окислообразующих катионов к окисляющейся поверхности, и тем самым уменьшают скорость окисления в заданных условиях. Нарушения в такой структуре резко ухудшают жаростойкость этих сталей и приводят, например, к питтингу [6].

Несмотря на то, что коррозионная автозащита обнаружена очень давно, многократно исследована и очень широко используется в технике, не существует ее расчетной модели, в рамках которой можно анализировать экспериментальные данные и проводить техническое количественное прогнозирование окисления. О присутствии коррозионной автозащиты в конкретном окислительном эксперименте можно судить лишь приближенно, по экспериментальным характеристикам образующегося оксидного покрытия, установленным в ранее проведенных исследованиях. Для хромистых и хромо-никелевых сталей к таким характеристикам, не всегда выявляющимся одновременно, относятся следующие:

- не обязательно параболическая, иногда линейная кинетика окисления [7] и неэкспоненциальная зависимость от температуры;
- обогащение оксидной пленки хромом (по отношению к начальному ее состоянию) с образованием слоев из хромосодержащих фаз, нормальных хромистых шпинелей и железо-хромистых гематитов [5];
- дефектность шпинельных фаз, проявляющаяся в уширении их рентгеновских линий [8].

Приведенный прием идентификации коррозионной автозащиты в строгом смысле применим только к высокотемпературному окислению, поскольку все названные признаки возникают диффузионным путем. При умеренных температурах, когда диффузия замедлена, они (эти признаки) могут быть слабо выражены или вообще отсутствовать.

В проведенных исследованиях эти признаки присутствуют частично и по-разному в различных температурных интервалах. В высокотемпературном участке макета, при температурах 560–700°C, присутствуют фактически все признаки. Не выявляющиеся рентгеновским путем хромосодержащие фазы – хромистая шпинель и гематит – зафиксированы методом γ -резонансного поглощения. Несомненно, что на этом участке макета окисление стали в сплаве свинец-висмут происходит с присутствием

коррозионной защиты на основе хромосодержащих фаз. В низкотемпературной области макета, при температурах 300-370°C, обнаруживается только один признак – неэкспоненциальная, линейная зависимость толщины оксидной пленки от температуры. Хромосодержащие фазы в оксидной пленке не выявляются как рентгеновски, так и методом γ -резонансного поглощения. По-видимому, в этом случае имеющаяся коррозионная автозащита связана не с хромом, а, возможно, с кремнием [6]. В таком случае вклад кремния должен присутствовать и при окислении в высокотемпературном участке макета. В настоящей работе он экспериментально не исследовался.

Для определения температурной зависимости какого-либо из параметров, сканогаммы которых приведены на рис. 1, необходимо знание изменения температуры по длине траектории сканирования, т.е. по образующей. В проведенных исследованиях точный пересчет координаты по длине макета в температуру невозможен. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение температуры по длине отдельных образующих макета существенно различно и отличается от линейного, полученного по результатам термопарного зондирования. Это непосредственно следует из сканогамм по пику дифракционной линии стали с индексами (200), различный вид которых свидетельствует о наличии температурной неравномерности по периметру в одном сечении макета. По-видимому, термопарное зондирование дает температуру, усредненную по периметру макета в одном сечении. Ранее изменение температуры по периметру подобного типа наблюдалось на ребристых оболочках с предварительно нанесенным защитным оксидным покрытием: для стали ЭП823 (16X12M2BCБФР) $\varnothing 8 \times 0.4$ мм в макете одного из модулей рассматриваемого рабочего участка [2] (рис. 1) и для стали ЭИ852 (12X13M2C2) $\varnothing 12 \times 0.4$ мм в макете, испытанном в рабочем участке циркуляционного стенда с перепадом температуры по длине, создаваемым электро моделированием энерговыделения в сердечнике макета [3]. В обоих случаях оно составило $\sim 55^\circ\text{C}$ для центральной части рабочего участка. Соответствующий разброс координат в изотерме составлял ~ 125 мм. По-видимому, для центральной части исследованного макета эти величины имеют тот же порядок, поскольку геометрия модуля, в котором он испытывался, идентична с [2]. В нижней части макета температурная неравномерность по периметру отсутствует. В верхних сечениях макета неравномерность по периметру должна быть меньше, чем в центре. Она явно присутствует, но не поддается оценке. Максимальное значение температуры реализуется по той образующей, по которой измерялось изменение полуширины рентгеновской линии шпинели с индексами (440) по длине макета. Причина такого поведения температуры неясна, видимо она не связана с рекуперативной конструкцией рабочего участка и определяется закономерностями циркуляции жидкого металлического сплава вблизи поверхности оребренной оболочки.

На сканограммах по пику дифракционной линии стали с индексами (200), сделанных по трем образующим (рис. 1), имеется минимум, значительно удаленный от высокотемпературного конца рабочего участка. Исходя из ранее приведенных соображений, допустимо предположить, что координата минимума на каждой сканограмме соответствует одной температуре, при которой реализуется максимальная скорость окисления. Профили сканогамм в окрестности минимума имеют характерную конфигурацию: плавный спад со стороны низких температур и крутой подъем со стороны высоких температур. При температуре минимума, как следует из рис. 2, фактически происходит излом на сканограмме по интегральной интенсивности линии шпинели с индексами (440), которая пропорциональна толщине оксидной пленки. Плавное возрастание скорости окисления при более низких температурах сменяется резким спадом скорости окисления при более высоких температурах, соответствующих

крутой восходящей ветви на сканограммах по пику дифракционной линии стали с индексами (200). Подобная температурная зависимость может быть связана с температурными параметрическими зависимостями свойств среды, в которой происходит диффузия. В рассматриваемом диапазоне температур свойства сплава свинец-висмут не претерпевают никаких резких изменений. Возможным объяснением может быть фазовое превращение в системе железо-кислород, которое, вероятно, существует и в сталях. По диаграмме железо-кислород шпинель в контакте с железом устойчива только до температуры 560°C. Выше этой температуры шпинель взаимодействует с железом с образованием вюстита Fe-O при концентрации кислорода 10.5% вес. на границе железо-шпинель. Фазовое превращение в шпинели интенсифицирует нормальный диффузионный обмен между оксидной пленкой и сталью, создавая пути ускоренной диффузии в шпинели для хрома при самопроизвольном хромировании железной оксидной пленки с образованием хромистой шпинели. Кроме того, в контакте со сталью вюстит, по-видимому, может частично окислять хром с образованием хромистого гематита (Fe, Cr)O₃. Подобное быстрое по температуре изменение химического и структурного состояния предварительно нанесенной оксидной пленки без существенного изменения ее толщины наблюдалось ранее при длительных ее испытаниях в сходных условиях [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость скорости окисления от температуры для стали ЭП823 в эвтектическом сплаве свинец-висмут в режиме контурной пассивации при температурах 300-600°C в течение 1500 ч и при концентрации кислорода, соответствующей его активности в сплаве 10^{-2} - 10^{-4} (при 460-470°C). Для создания температурного перепада по длине образца-макета использовался метод рекуперативного теплообмена. Для исследования состояния оксидного покрытия на поверхности образца-макета использовался метод рентгеновского дифракционного сканирования.

Установлено, что средняя скорость окисления (толщина образовавшейся оксидной пленки) немонотонно зависит от температуры и имеет максимум при критической температуре, находящейся в интервале температур 500-550°C, меньших максимальной температуры испытаний. При этой температуре происходит смена температурной тенденции изменения скорости окисления. Ниже критической температуры скорость окисления (толщина образовавшейся оксидной пленки) сначала линейно, а затем с плавным затуханием увеличивается с увеличением температуры, а выше – резко падает с увеличением температуры. При максимальной температуре испытаний, 600°C, средняя скорость окисления и толщина образовавшейся оксидной пленки составляют соответственно $2.6 \cdot 10^{-9}$ мкм/ч и 4 мкм, приблизительно столько же, сколько при температуре 325°C. При критической температуре средняя скорость окисления и толщина образовавшейся оксидной пленки составляют соответственно $7.9 \cdot 10^{-9}$ мкм/ч и 13 мкм. Температурный интервал, в котором располагается критическая температура, определяется конструкцией рабочего участка рассмотренного контура.

Во всем исследованном температурном диапазоне рентгеновский фазовый состав образовавшейся оксидной пленки соответствует шпинели, однако ее свойства меняются при переходе через критическую температуру. Выше критической температуры увеличивается содержание хрома в оксидной пленке и резко возрастает ширина рентгеновских линий шпинели.

Выявленные особенности поведения стали ЭП823 при окислении в сплаве свинец-висмут могут быть объяснены по аналогии с высокотемпературным окислением хромистых и хромоникелевых сталей на воздухе и в углекислом газе, где наблюдает-

ся явление коррозионной автозащиты – самопроизвольное уменьшение скорости окисления при длительных испытаниях за счет образования в оксидной пленке хромосодержащих оксидов, создающих барьер для диффузии окислительнообразующих катионов железа к поверхности контакта с окислительной средой, сплавом свинец-висмут.

Существование максимума скорости окисления при температурах 500-550°C может быть объяснено по аналогии с окислением чистого железа – за счет фазового перехода в системе Fe-O при температуре 560°C, сопровождающегося превращением шпинели, находящейся в контакте с железом, в вюстит. По-видимому, такой фазовый переход существует и в сталях. Фазовый переход в шпинели при температурах, превышающих критическую температуру, создает в ней пути ускоренной диффузии, интенсифицируя обычный температурный диффузионный массообмен между сталью и оксидной пленкой, приводящий к образованию в пленке хромосодержащих оксидов.

Несмотря на то, что полученные данные вытекают из существующих представлений о коррозии хромистых и хромоникелевых сталей, соответствующие выводы из них выпали из поля зрения инженеров-технологов и не используются в технологии тяжелых теплоносителей при определении температуры длительных вне реакторных испытаний.

Авторы выражают благодарность А.П. Трифонову и Г.И. Тошинскому за помощь в работе, и чтут память Б.Ф. Громова и Е.И. Денискина, внесших решающий вклад в организацию и проведение контурных испытаний.

Литература

1. Ячменев Г.С., Русанов А.Е., Громов Б.Ф. и др. / Тр. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (г. Обнинск, 5-9 октября 1998). – Обнинск: ФЭИ, 1998. – С. 138-142.
2. Шумов Ю.В., Громов Б.Ф. и др. / Тр. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (г. Обнинск, 5-9 октября 1998). – Обнинск: ФЭИ, 1998. – С. 767-778.
3. Шумов Ю.В., Сердюков В.Ф. и др. // Поверхность. – 2001. – № 2. – С. 92-97.
4. Moreau J. // J. Corrosion et Anticorrosion. – 1956. – Т. 4. – Р. 11.
5. Moreau J. // C.R. Acad. Ser. – 1953. – Т. 236. – Р. 85.
6. Evans H.E. et al. // Oxidation of Metals. – 1980. – V. 14. – № 3. – Р. 247-255.
7. Tempest P.A., Wild R.K. // Oxidation of Metals. – 1982. – № 5/6. – Р. 345-356.
8. Tempest P.A., Wild R.K. // Journal of Nuclear Materials. – 1981. – 102. – Р. 183-191.

Поступила в редакцию 10.06.2004

cal computation of velocity and temperature fields of a coolant in the different cross sections throughout a model assembly height are presented.

УДК 621.039.51

The Study of the Mode of the Surface Boiling in Transport Active Zone \ V.I. Korolev, I.I. Loshchakov; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2004. – 8 pages, 3 illustrations. – References, 5 titles.

The heat transfer in the active zone of transport reactor of the atomic icebreaker was investigated. The functions of the temperature change of the bare fuel shell depending on the heat power of the reactor were obtained at the time of performing maneuver by power of the ship energy installation.

УДК 532.58

Vibrations of Hydrodynamically Coupled Systems/ V.S.Fedotovskiy, T.N.Verestchagina; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2004. – 9 pages, 7 illustrations. – References, 7 titles.

One-dimension vibrations of a body with hole filled by liquid and another body are considered as an example of hydrodynamically coupled systems. Correlations of added mass matrix elements are obtained. The analysis of natural frequencies and forced amplitudes is developed. The parameters of system when the unlimited resonant oscillations are occurring in spite of liquid viscous are obtained. The experimental data of "tube in tube" hydrodynamically coupled vibrations are presented.

УДК 621.039.53: 621.311.25

Investigation of Single-Circuit NPP Turbomachine Rotor Stability. On the Possibility of Quadratic Nonlinearity Substitution by Cubic One for the System of Electromagnetic Rotor Suspension \ V.S. Vostokov, A.V. Khodykin; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2004. – 4 pages. – References, 7 titles.

Asymptotic stability of electromagnetic suspension non-linear system without bias currents is proven by Lyapunov method. The admissibility of quadratic non-linearity substitution by cubic one is proven from the point of view of zero equilibrium state stability.

УДК 621.039: 621.311.25

The Cooperations of "ROSENERGOATOM" and Ural State Technical University in the Area of Personnel Training for Servicing and Equipment Maintenance with Reference to Nuclear Power Plants \ S.E. Sheklein, O.L. Tashlikov, V.I. Velkin, A.G. Shastin, V.N. Dementev, N.I. Markelov, Yu. I. Sorokin; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2004. – 9 pages, 6 illustrations. – References, 4 titles.

Analyses of repairing downtime durations for different types of nuclear power plant's (NPP) power units as well as the forecasting of maintenance personnel up to year 2010 is carried out. The necessity of capacity factor growth due to reducing of the repairing downtime by means of repairing period's optimization and elimination of the off-scheduled stopping associated with low quality repairs is shown. The classification of NPP personnel violations, the ways to illuminate such violations including improvements in training of the personnel for servicing and equipment maintenance (SEM) at the institutions of higher education are considered. The experience in organization of the training of personnel for SEM in Ural State Technical University and the role of the training complex at "Nuclear power" sub-faculty in improving the training of personnel with higher education are considered.

УДК 621.039.534: 536.4

The Temperature Effect upon the Oxide Layer Growth Rate which Forms during Oxidation in the Eutectic Pb-Bi Alloy Stream \ Yu. V. Shumov, I.N. Gorelov; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2004. – 11 pages, 2 tables, 2 illustrations. – References, 8 titles.

The results of X-ray examination of the model tube surface, made of the 16C12Cr2MoWSiNbVB ferritic-martensitic steel, after model lengthy testing in the stream of eutectic Pb-Bi alloy with temperature drop in from 300°C to 600°C on the length of 600 mm, are presented. Before testing the model tube did not have oxide film on the surface. X-ray researches were carried out in the surface

diffraction scanning regime.

From received results follows, that the growth rate of on time testing forming oxide (spinel) layer nonmonotonically depends on testing temperature and has a sharp maximum at 560°C.

The received results are discussed in connection with a hypothesis of the spinel structure nonstability in contact with steel at temperatures above 560°C.