

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Рациональный подбор конструкционных материалов существенно сказывается на остаточной активности пароконденсатного тракта кипящих реакторов.

2. Выход продуктов коррозии цинка в паровую фазу зависит от водного режима реактора и обусловлен при влажности  $< 1\%$  и давлении 70 ата в основном растворимостью соединений цинка в паре.

3. Приведенные данные по уровню  $\gamma$ -полей от отдельных конструктивных узлов турбогенератора, указывают на их хорошую ремонтоспособность.

Поступила в Редакцию 5/V 1969 г.  
В окончательной редакции 2/II 1970 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Brutschy. Corrosion of Reactor Materials. Proc. of Conf. Held in Salzburg, 4–8 june, 1962.
2. H. Schroeder. Dampfreinheifmessungen im Kraftwerk Gundremmingen, VGB — Speisewassertagung. Essen, 1967.
3. P. Cohen. Nucleonics, 16, № 8, 122 (1958).
4. О. И. Мартынова и др. «Атомная энергия», 23, 305 (1967).
5. Доклады научно-технической конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1966–1967 г. Сборник МЭИ, 1967.
6. N. Roberts. Selected Operating Experience of Power Reactors. USAEC Reports TID-13305, 1961.
7. R. Haueter et al. Nucleonics, 22, № 11, 41 (1964).

## Влияние кислорода на коррозию сталей в паро-водяных потоках при температуре 280°С

Р. А. НЕСМЕЯНОВА

Для ликвидации кислорода, растворенного в воде и паре теплоэнергетических установок, обычно применяют деаэраторы, остаточное количество (порядка 0,02–0,01 мг/кг  $O_2$ ) связывают добавлением химикатов. Кислород, растворенный в водных средах, может выступать в качестве катодного деполяризатора и способен в некоторых случаях поддерживать процесс растворения железа на аноде. Утвердившееся мнение о вреде присутствия кислорода в котельных установках повлекло за собой решение применить для строительства АЭС с водяным теплоносителем исключительно аустенитные нержавеющие стали. Однако в ряде работ [1–3] показано, что кислород способен проявлять и второе свое свойство — быть пассиватором для железных сплавов в водных средах. Полупромышленные испытания коррозионной стойкости образцов сталей в стендах и петлях кипящих реакторов [4–9] показали, что присутствие кислорода в чистых воде, паре и паро-водяной смеси при температурах 280–300° С не вызывает усиленной местной и общей коррозии углеродистых сталей.

Это можно объяснить тем, что защитные пленки, возникающие в присутствии кислорода на железных сплавах в высокотемпературных воде, паре и паро-водяной смеси, состоят не из магнетита, образующегося в деаэрированных средах [10, 11], а из  $\gamma Fe_2O_3$ , называемого магемитом [12–15]. Последний имеет такую

же spinельную структуру, что и магнетит, с тем отличием, что вакансии в решетке этой структуры (обуславливающие возможность диффузии ионов металла в агрессивную среду) замещены протонами, а ионы двухвалентного железа окислены до трехвалентного. Магемит очень плотен и имеет хорошую адгезию по отношению к металлу. Пленка магемита обладает магнитными свойствами, но электрическое сопротивление ее на несколько порядков выше, чем пленки магнетита.

С целью уточнения влияния кислорода на коррозионное поведение конструкционных сталей в высокотемпературных паро-водяных средах было проведено несколько серий опытов при температуре 280° С, в которых одновременно испытывались нержавеющие стали аустенитной и углеродистые — перлитной структуры параллельно в средах деаэрированных и содержащих кислород.

### Экспериментальная часть

Для испытаний в воде под давлением использовался стенд с объемом основной циркуляционной петли  $\sim 100$  л. Испытания в паре и паро-водяной смеси проводились в прямоточном стенде при расходе пара  $\sim 500$  кг/ч. Все детали обоих стендов выполнены из стали 1Х18Н9Т.

Оба стенды были снабжены специальными устройствами для подпитки сред кислородом.

## Химический состав сталей (%)

Таблица 1

Марка стали	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti
1X18H9T (1)	0,09	—	—	—	—	16,3	9,6	0,66
1X18H9T (2)	0,10	—	—	—	—	18,0	10,0	0,50
22K	0,26	0,32	0,77	0,029	0,017	0,18	0,05	—
20	0,22	0,25	0,56	0,028	0,019	0,06	0,05	—
12X2MC	0,22	0,27	0,45	—	—	2,50	0,40	0,025
12XM	0,12	0,30	0,59	—	—	0,94	—	—

Содержание кислорода контролировали путем регулярных (несколько раз в смену) анализов, по результатам которых проводили корректировку.

Испытаниям подвергалась аустенитная сталь типа 1X18H9T и перлитные — марок 22K, 20, 12XM и 12X2MC. Состав основных примесей в них приведен в табл. 1. Испытывались стали промышленных марок, не подвергавшиеся дополнительной термообработке. Образцы в виде пластинок размером  $70 \times 25 \times (1,0 \div 1,5)$  мм были отшлифованы мелким абразивом, обезжирены и взвешены с точностью до 0,2 мг. Для испытаний образцы укладывали в кассеты. После определенного времени выдержки в стендах образцы извлекали, высушивали и снова взвешивали. Раздельно определяли количество металла, входящего в состав рыхлых окислов и плотной пленки, которая остается на металле после смывания рыхлых отложений. Сумма этих количеств (определенная по разности между начальным и конечным весом образца после удаления всех продуктов коррозии) представляет все количество металла, затронутого окислением, т. е. общую коррозию за истекшее время.

## Результаты испытаний

Каждый цикл сравнительных испытаний длился 1000 ч. На рис. 1—3 показана кинетика общей коррозии стали 1X18H9T и стали 20 при температуре  $280 \pm 3^\circ\text{C}$  в воде, паро-водяной смеси и насыщенном паре. На рисунках сверху (a) приведены кривые кинетики общей коррозии этих сталей в деаэрированных средах, а снизу (б) — аналогичные кривые, полученные при одинаковых условиях с тем различием, что среды содержали свободный кислород. Концентрация последнего поддерживалась в соответствии с примерными концентрациями

этого газа в работающем кипящем реакторе: в воде  $0,2 \div 0,5 \text{ мг/кг}$ , в паро-водяной смеси и паре  $20 \div 40 \text{ мг/кг}$ .

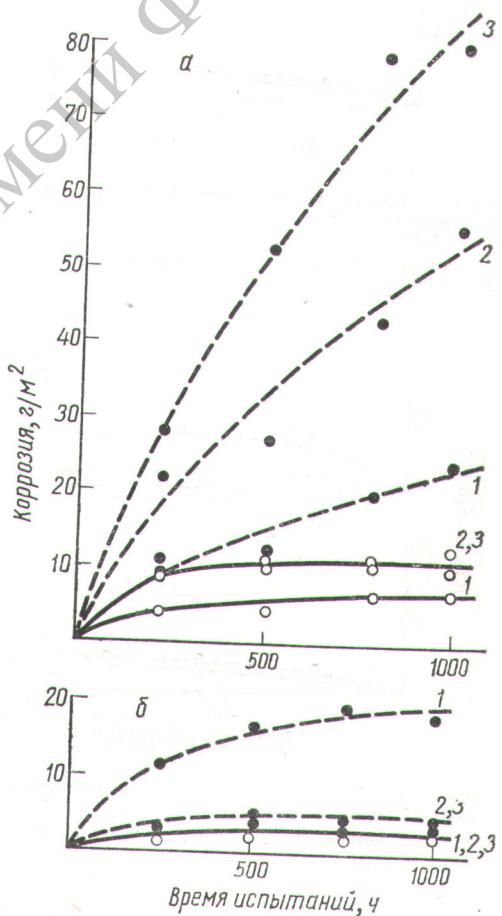


Рис. 1. Общая коррозия сталей в воде ( $T \approx 280^\circ\text{C}$ ,  $p \approx 100 \text{ atm}$ ):  
 а — вода деаэрирована, б — вода содержит  $20 \div 40 \text{ мг/л} \text{ O}_2$ ,  $\text{pH} = 6,0 \div 7,0$ ; — сталь 1X18H9T; 1 — в застойной зоне, 2 — при скорости воды  $\sim 3 \text{ м/сек}$ , 3 — при скорости  $\sim 8 \text{ м/сек}$

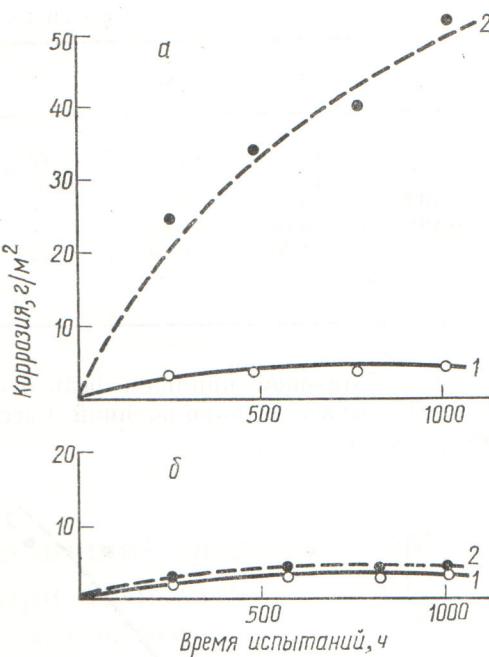


Рис. 2. Общая коррозия сталей в паро-водяной смеси ( $T \approx 280^\circ\text{C}$ ,  $p \approx 72$  атм,  $v \approx 10$  м/сек,  $\text{pH} = 8,2$ ):

а — смесь деаэрирована, б — смесь содержит 20—40 мг/кг  $\text{O}_2$ ; 1 — сталь 1Х18Н9Т, 2 — сталь 20.

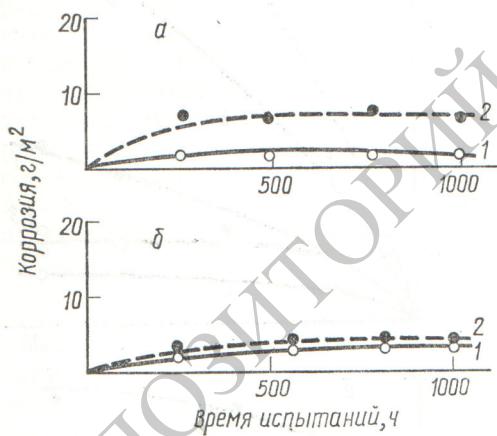


Рис. 3. Общая коррозия сталей в насыщенном паре ( $T \approx 280^\circ\text{C}$ ,  $p \approx 72$  атм,  $v \approx 20$  м/сек):

а — пар деаэрирован, б — пар содержит 20—40 мг/кг  $\text{O}_2$ ; 1 — сталь 1Х18Н9Т, 2 — сталь 20.

Ход кривых, характеризующих коррозионное поведение сталей обоих типов в деаэрированной воде, различен (см. рис. 1, а). Процесс коррозии аустенитной стали заметно тормозится уже через 250 ч после начала испытаний. Величина общей коррозии мало зависит от

скорости потока воды, несколько возрастает лишь при переходе от застойной зоны к потоку ее со скоростью  $\sim 3$  м/сек. Дальнейшее повышение скорости до  $\sim 8$  м/сек не влияет на показатели.

Коррозия перлитной стали закономерно возрастает с увеличением скорости воды, превышая (при скорости  $\sim 8$  м/сек) общую коррозию аустенитной стали примерно на порядок.

Наличие в воде (при тех же параметрах) 0,2—0,5 мг/л кислорода (см. рис. 1, б) мало влияет на показатели коррозии аустенитной стали, но резко меняет ход кривых кинетики и весовые показатели коррозии перлитной стали. В этом случае наибольшая коррозия (однако не превышающая коррозии этой же стали в деаэрированной воде) наблюдается в застойной зоне. В воде со скоростью 3 и 8 м/сек коррозия перлитной стали резко сократилась и оказалась ниже, чем коррозия аустенитной стали в деаэрированной воде. Ход кривых кинетики коррозии обоих типов сталей в движущейся кислородсодержащей воде аналогичен.

В деаэрированной паро-водяной смеси (см. рис. 2, а) при средней ее скорости  $\sim 10$  м/сек, так же как и в деаэрированной воде, коррозия перлитной стали развивается без заметного торможения и значительно превышает коррозию аустенитной стали. В тех же условиях, но при наличии 20—40 мг/кг кислорода (см. рис. 2, б) кинетика коррозии обеих сталей одинакова и кривые почти налагаются друг на друга. Так же, как и в воде, коррозия перлитной стали в паро-водяной смеси, содержащей кислород, оказалась ниже, чем коррозия аустенитной стали в деаэрированной паро-водяной смеси.

Параллельные испытания тех же сталей в деаэрированном и кислородсодержащем насыщенном паре (см. рис. 3, а и б) показали, что существенного различия в поведении обоих типов сталей в этих средах нет. Хотя в этом случае кислород не оказывает такого явно снижающего коррозию действия на оба типа сталей, он не повышает агрессивности насыщенного пара, и показатели коррозии перлитной стали в кислородсодержащем паре находятся на одном уровне с показателями аустенитной стали в деаэрированном паре.

Особенно четко выявляется положительное влияние кислорода при рассмотрении данных раздельного определения количества железа, заключенного в рыхлых и плотных продуктах коррозии (табл. 2). Если принять за 100%

Коррозия ( $\text{г}/\text{м}^2 \text{ Fe}$ ) сталей в зависимости от присутствия кислорода в агрессивной среде. Таблица 2  
Temperatura  $280 \pm 3^\circ \text{C}$ . Длительность испытаний 1000 ч

Марка стали	Вода			Паро-водяная смесь			Насыщенный пар		
	$p \approx 100 \text{ атм}, v \approx 8 \text{ м/сек}, \text{pH}=6-7$			$p \approx 70 \text{ атм}, v \approx 10 \text{ м/сек}, x=0,2, \text{pH} \approx 8$			$p \approx 70 \text{ атм}, v \approx 10 \text{ м/сек}, \text{pH} \approx 8$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
<i>Деаэрированная среда</i>									
1X18H9T (2) 22K 20	5,9 67,7 72,3	4,2 7,6 8,9	10,1 73,3 81,2	2,0 — 43,8	2,4 — 8,5	4,4 — 52,3	0,3 — 0,3	1,6 6,3 6,6	1,9 — —
<i>Среда, содержащая кислород</i>									
1X18H9T (1) 22K 20	0,1 0,3 0,7	1,0 2,3 2,9	1,1 2,6 3,6	0,6 0,4 0,8	3,6 2,9 3,8	4,2 3,3 4,6	0,6 0,1 0,1	2,8 2,8 3,7	3,4 2,9 3,8

Примечания: 1. Содержание железа: I — в рыхлых окислах, II — в плотной пленке, III — сумма.  
2. Содержание  $\text{O}_2$  в воде  $0,2 - 0,5 \text{ мг/кг}$ , в паро-водяной смеси и насыщенном паре  $20 - 40 \text{ мг/кг}$ .

### Общая коррозия сталей ( $\text{г}/\text{м}^2$ ) в кислородсодержащих средах при температуре $280 \pm 3^\circ \text{C}$

Таблица 3

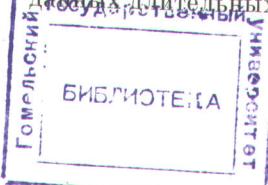
Марка стали	Вода ( $v \approx 8 \text{ м/сек}$ )				Паро-водяная смесь ( $v \approx 10 \text{ м/сек}$ )				Насыщенный пар ( $v \approx 20 \text{ м/сек}$ )			
	Коррозия за время		Скорость коррозии ( $\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) за время		Коррозия за время		Скорость коррозии ( $\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) за время		Коррозия за время		Скорость коррозии ( $\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) за время	
	1000 ч	5020 ч	1000 ч	4020 ч	1000 ч	5020 ч	1000 ч	4020 ч	1000 ч	5020 ч	1000 ч	4020 ч
1X18H9T 22K	1,1 2,6	1,3 4,8	1,4 2,6	0,05 0,42	4,2 3,3	4,2 4,2	4,2 3,3	0,00 0,22	3,4 2,9	3,0 4,7	0,40 2,90	0,00 0,45

Примечания: 1. Испытания в паро-водяной смеси и паре подвергались: сталь 1X18H9T (2) в течение 1000 ч и сталь 1X18H9T (1) в течение 5020 ч.  
2. Содержание  $\text{O}_2$  в воде  $0,2 - 0,5 \text{ мг/кг}$ , в паро-водяной смеси и насыщенном паре  $20 - 40 \text{ мг/кг}$ .

количество железа в рыхлых окислах, образовавшихся в деаэрированной воде за 1000 ч на стали 1X18H9T, то количество его в окислах, образовавшихся в воде, содержащей кислород, составляет для сталей 1X18H9T, 22K и Ст. 20 соответственно 1,7; 5,1 и 11,9%. Вес плотных пленок, образовавшихся в воде, содержащей кислород, на всех сталях также в несколько раз меньше. В паро-водяной смеси наблюдается аналогичное явление. В паровой среде количество железа в форме рыхлых окислов примерно одинаково как при наличии кислорода, так и без него. Несколько завышенные показатели коррозии аустенитной стали в кис-

лородсодержащих паро-водяной смеси и паре объясняются различием в составе сталей этой марки, испытывавшихся в первом и втором случае (см. табл. 1).

Полученные результаты были проверены повторными испытаниями тех же сталей при тех же параметрах кислородсодержащих сред. Представление о дальнейшем развитии коррозионного процесса дает табл. 3. Скорость общей коррозии аустенитной стали во всех трех средах за промежуток времени от 1 тыс. до 5 тыс. ч приближается к нулю, а перлитных — выражается долями  $\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ . Графическая обработка данных длительных испытаний в кислородсодержащих средах



Глубина проникновения коррозии ( $\text{мк/год}$ ) за первый год испытаний при температуре  $280 \pm 3^\circ \text{C}$

Таблица 4

Марка стали	Вода ( $v \approx 8 \text{ м/сек}$ )	Паро-водяная смесь ( $v \approx 10 \text{ м/сек}$ )	Насыщенный пар ( $v \approx 20 \text{ м/сек}$ )
<i>Деаэрированная среда</i>			
1Х18Н9Т	1,1	—	1,5
12Х2МСА	13,7	—	8,4
12ХМ	17,8	—	8,0
<i>Среда, содержащая кислород</i>			
1Х18Н9Т	0,2	0,5	0,5
22К	0,8	0,6	0,6
20	1,3	—	—

Примечание. Содержание  $\text{O}_2$  в воде  $0,2 - 0,5 \text{ мг/кг}$ , в паро-водяной смеси и насыщенном паре  $20 - 40 \text{ мг/кг}$ .

жащих средах показала, что процесс развития коррозии аустенитных сталей во всех трех средах и перлитных — в паро-водяной смеси и насыщенном паре развивается по логарифмическому закону. Процесс коррозии перлитных сталей в воде имеет параболическую зависимость от времени.

Данные о глубине проникновения коррозии за первый год испытаний, подсчитанные по эмпирическим уравнениям, представлены в табл. 4. Для сравнения в этой таблице приведены аналогичные показатели коррозии аустенитных и перлитных сталей в деаэрированных средах при тех же параметрах, полученные в более ранних работах. Из таблицы следует, что показатели коррозии аустенитных и перлитных сталей в кислородсодержащих средах близки между собой и во всех случаях ниже, чем показатели коррозии аустенитной стали в деаэрированных средах.

Внешний вид окисных пленок, образующихся на углеродистых сталях в деаэрированных и кислородсодержащих средах, различен. В первом случае пленки имеют глубокий черный цвет магнетита. Они двухслойны, и внешний рыхлый слой легко смыывается, обнажая тоже черную пленку, которая выглядит матовой. На пленках, образовавшихся в кислородсодержащих средах, под рыхлым слоем, имеющим вид легкого налета, находится тонкая пленка, сохранившая блеск шлифованного металла. Эти пленки более светлые и имеют серый, а иногда красноватый оттенок. Поверхность аустенитной стали ни в одном случае не подвергалась локальным разрушениям.

На перлитных сталях как в деаэрированных, так и в кислородсодержащих средах после первых же 250 ч испытаний под микроскопом обнаруживается редко разбросанный питтинг, достигающий максимальной глубины  $40 \text{ мк}$ , однако и через 5 тыс. ч число, размеры и глубина точек не увеличиваются. Коррозия в воде застойной зоны протекает несколько иначе: за первые часы испытаний [вернее за время пускового периода стенда] по ходу конвекционных токов воды откладываются рыхлые окислы рыжего цвета. Точно повторяя узор этих отложений, под ними развиваются местные поражения поверхности металла. Глубина их также мало увеличивается со временем. При прочих равных условиях имеет значение ширина щели, в которой протекает коррозия. Так, за 1000 ч на образцах стали 20, находившихся в воде застойной зоны на расстоянии 2 мм друг от друга, коррозия составила  $18,5 \text{ г/м}^2$ , а за 5064 ч на образцах той же стали, расположенных на расстоянии 4 мм друг от друга, всего  $6,5 \text{ г/м}^2$ . Средняя глубина проникновения коррозии в первом случае составляет  $20,8 \text{ мк/год}$ , во втором —  $1,5 \text{ мк/год}$ .

За время испытаний отмечены следующие особенности протекания коррозии сталей в кислородсодержащей воде высокой температуры: 1) коррозия аустенитной стали сопровождается выделением в воду растворимого хромата (а не окиси хрома), 2) полностью тормозится коррозия перлитной стали в местах контакта с аустенитной сталью, 3) в воде, одновременно содержащей кислород и ионы меди, не происходит контактного выделения

металлической меди даже на неокисленной поверхности перлитных сталей, 4) чистота неокисленной поверхности металла, впервые соприкасающегося с водой, и быстрый вывод системы на нормальный режим обеспечивают низкий начальный уровень коррозии и отсутствие локальных разрушений металла, 5) окисные пленки, образовавшиеся в кислородсодержащих средах, не теряют защитных свойств в неблагоприятных условиях (переменная влажность при доступе воздуха, низкая температура, неподвижность воды) в течение некоторого времени, максимальную длительность которого следует определить в дальнейшем, 6) увеличение концентрации кислорода в воде до 10 мг/л еще немного снижает показатели коррозии обоих типов сталей.

Экспериментальное исследование влияния кислорода на коррозию аустенитных и перлитных сталей в потоках воды и паро-водяной смеси при температуре 280° С показало, что при постоянном подводе кислорода к поверхности металлов коррозия обоих типов сталей снижается. При этом коррозия перлитных сталей оказывается ниже коррозии аустенитных сталей в деаэрированных средах. В потоках насыщенного пара оба типа сталей корродируют с примерно одинаковой скоростью и наличие кислорода в этом случае не усиливает процесса.

В работе принимали участие Е. Б. Мацкевич, Н. М. Александрова, В. Г. Касаткина, Ю. Н. Головатюк, В. А. Гашенко, В. И. Малышева.

Автор выражает благодарность Б. А. Алексееву за постоянное внимание при проведении работы.

Поступила в Редакцию 16/IX 1969 г.  
В окончательной редакции 6/X 1969 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Cox, B. Roethely. Industr. and Engng Chem., 23, 1012 (1963).
2. R. Seebold. Corrosion, 15, 483t (1959).
3. Я. М. Колотыркин и др. В сб. «Коррозия реакторных материалов». Под ред. В. В. Герасимова. М., Атомиздат, 1960, стр. 29.
4. H. Cataldy, C. Cheng. Trans. of ASME, 80, 1465 (1958).
5. K. Videim, S. Aas. Kjeller Report Institute for Atomenergy Kr-39, 1963.
6. D. Freeland, G. Gaul, W. Pearl. Corrosion, 17, 269t (1961).
7. D. Freeland, G. Gaul, W. Pearl. Corrosion, 18, 368t (1962).
8. M. Fitzsimmons, W. Pearl, M. Siegler. Nucl. Sci. and Engng, 17, 18 (1965).
9. W. Pearl, G. Wozaldo. Corrosion, 21, 265 (1965).
10. E. Potter, G. Mann. I Internat. Congr. on Metallic Corrosion (London, 1961). London, 1962.
11. E. Potter, G. Mann. II Internat. Congr. on Metallic Corrosion (New York, 1963). New York, 1965.
12. M. Strauss, M. Bloom. J. Electrochem. Soc., 107, 73 (1960).
13. M. Bloom, L. Goldenberg. Corros. Sci., 5, 623 (1965).
14. C. Foley, J. Kruger, C. Bachtold. J. Electrochem. Soc., 114, 994 (1967).
15. K. Jolken, J. Kruger, J. Calvert. Corros. Sci., 8, 103 (1968).

## Зависимость транспортной длины рассеяния от энергии нейтронов в $H_2O$ , $D_2O$ и графите

Б. Н. Гощицкий, В. В. Гусев, Л. В. Константинов, П. М. Коротовских,  
С. К. Сидоров, В. В. Чернобровкин, В. Г. Чудинов

Транспортная длина рассеяния нейтронов ( $L_{tr}$ ) является наряду с длиной поглощения основным параметром при отыскании функции распределения нейтронов. В настоящее время разработаны и используются методы определения транспортной длины в различных замедлителях, позволяющие находить как усредненное по энергетическому спектру нейтронов значение  $L_{tr}$ , так и величину  $L_{tr}$  для нейтронов разных энергий ( $E_n$ ), т. е. зависимость  $L_{tr} = f(E_n)$  [1]. Наибольший интерес представляют измерения зависимости  $L_{tr} = f(E_n)$  (или среднего косинуса рассеяния для нейт-

ронов разных энергий), так как они, с одной стороны, дают ценный справочный материал, необходимый при физических расчетах реакторов, а с другой — позволяют высказать некоторые предположения относительно внутренней структуры и динамики замедлителей. Экспериментальные методики, используемые для таких измерений, довольно сложны и требуют, как правило, громоздкой математической обработки результатов, а также учета факторов, снижающих точность эксперимента и ограничивающих его возможности. Поэтому измерения  $L_{tr}$  в различных средах с помощью незави-

УДК 621.039.556