

## ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

### ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ НА ИХ ЭРОЗИОННО-КОРРОЗИОННЫЙ ИЗНОС В КОНТУРАХ АЭС С ВВЭР

© 2022 г. В. Г. Крицкий<sup>а</sup>, \*, А. В. Гаврилов<sup>а</sup>, Н. А. Прохоров<sup>а</sup>, Е. А. Моткова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>АО «Атомэнергопроект», ул. Савушкина, д. 82, литера А, Санкт-Петербург, 197183 Россия

\*e-mail: kritsky@atomproekt.com

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Одними из основных задач при проектировании II контура АЭС являются обеспечение ресурса оборудования и трубопроводов путем снижения эрозионно-коррозионного износа (ЭКИ) и предупреждение осаждения продуктов коррозии в парогенераторе. Оптимизация проектных решений состоит в управлении эрозионно-коррозионными процессами посредством выбора определенного сочетания набора ингибиторов и использования на разных участках контура сталей необходимой степени легирования. Для минимизации ЭКИ при повышении температуры требуется увеличить концентрацию аминов, в связи с чем возникает необходимость введения второй точки дозирования ингибиторов после деаэратора, замены используемых на ВВЭР аминов на более эффективные или применения легированных сталей для изготовления оборудования. В связи с постоянным ужесточением требований по охране окружающей среды для энергоблоков, которые проектируются на срок эксплуатации 60 лет и более, необходимым является сокращение возможных сбросов токсичных вод при использовании органических ингибиторов с сохранением качества водно-химического режима (ВХР) — минимальной концентрации продуктов коррозии в питательной воде парогенератора, что возможно только при применении легированных сталей на участках, где ингибиторы не обеспечивают защиту от ЭКИ. Из-за негативного влияния на окружающую среду сбросов регенерационных растворов от установок очистки рабочей среды II контура возникает потребность оптимизировать в контурах АЭС сочетание набора ингибиторов и объема использования легированных сталей. Требования по сокращению сбросов токсичных вод стимулируют поиск оптимальных решений по выбору типа и концентрации ингибиторов и применению легированных сталей на участках, где критерий ЭКИ меньше единицы. Определены температуры теплоносителей с разным значением pH II контура АЭС с ВВЭР, выше которых значение критерия оптимальной минимизации ЭКИ меньше единицы. Рассмотрено влияние ВХР и условий испытаний на соотношение ЭКИ разных сталей. Показана связь соотношения ЭКИ сталей с их химическим составом и равновесной растворимостью магнетита в теплоносителе.

*Ключевые слова:* водно-химический режим, ингибиторы, амины, эрозионно-коррозионный износ, соотношение эрозионно-коррозионного износа сталей, массоперенос, легирование, хром

**DOI:** 10.56304/S0040363622080033

Сооружаемые и вновь проектируемые энергоблоки будут иметь лучшие (относительно действующих энергоблоков) технико-экономические показатели благодаря увеличению единичной мощности, назначенному сроку службы (60 лет и более) и высокой готовности работать на полной мощности. Естественно, коррозионная повреждаемость трубопроводов и теплообменного оборудования должна быть исключена еще на стадии проектирования. Основным механизмом повреждаемости трубопроводов является эрозионно-коррозионный износ оборудования II контура АЭС в результате действия скорости потока, растворения слоя окси-

да, покрывающего металл, и перехода продуктов коррозии в теплоноситель с корродирующей поверхности [1–3]. Переход осуществляется через слой пористого оксида железа, и его устойчивость (стабильность) на поверхности металла становится определяющей в процессе ЭКИ. Это явление включает в себя несколько последовательных этапов, различающихся по своей природе: окисление железа водой с образованием на границе  $Me/MeO_n$  магнетита  $Fe_3O_4$ , диффузия двухвалентного железа через образовавшийся и растущий слой магнетита, растворение наружного слоя оксида.

На процесс ЭКИ влияют температура и скорость потока, химические составы теплоносителя и металла, конфигурация трубопроводов. В силу большого изменения теплотехнических параметров по ходу теплоносителя во II контуре АЭС используемые в соответствии со стандартами АЭС с ВВЭР щелочные водно-химические режимы с добавками различных аминов не могут на некоторых высокотемпературных участках контура при температуре  $t$  обеспечить рекомендованного в [4] значения критерия оптимальной минимизации ЭКИ перлитной стали  $\Delta p_{H_t}$ :

$$p_{H_T} - p_{H_n} = \Delta p_{H_t} > 1, \quad (1)$$

где  $p_{H_T}$ ,  $p_{H_n}$  –  $p_{H_t}$  теплоносителя и нейтральной воды.

В мировой практике для коррекционной обработки рабочей среды используют более десятка различных органических аминов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Существенными недостатками большинства из них являются токсичность и негативное воздействие на окружающую среду при сбросе регенерационных растворов от установок очистки рабочей среды II контура АЭС. В [5] показано, что для снижения экологической нагрузки возможно применение ВХР II контура АЭС без использования аммиака или с заменой его на другой амин для поддержания необходимого  $p_{H_T}$ . Например, применение диметиламина в смеси с этаноламином позволяет уменьшить отходы, исключить стадию очистки сбросных растворов от аммиака и обеспечить низкую концентрацию железа в питательной воде. Вопрос актуален, поскольку общая тенденция усиления охраны окружающей среды заключается в ужесточении норм на сбросы вредных веществ от энергоблоков [6].

На рис. 1 показана зависимость рассчитанных авторами значений  $\Delta p_{H_t}$  от температуры при разных исходных  $p_{H_{25}}$  при 25°C для растворов с аммиаком, применяемых и перспективных ВХР. Для сравнения выбраны следующие ВХР: аммиачно-морфолиновый в соответствии с [7], с дозированием этаноламина, аммиака и гидразин-гидрата в соответствии с [8] и обсуждаемый в [5] перспективный ВХР с диметиламином и этаноламином. Расчет  $p_{H_t}$  проводили по методике, описанной в [3].

Анализируя рис. 1, можно сделать вывод, что пересечения линий зависимости  $\Delta p_{H_t}$  от  $t$  с линией  $\Delta p_{H_t} = 1.0$  указывают на температуры (для соответствующего ВХР), выше которых следует ожидать повышения интенсивности коррозионного износа и концентраций продуктов коррозии в теплоносителе. Возникает некая “развилка”: для снижения ЭКИ на участках с  $\Delta p_{H_t} < 1$  требуется изменение вида ингибиторов и их концентрации или использование легированных сталей, что должно быть обосновано.

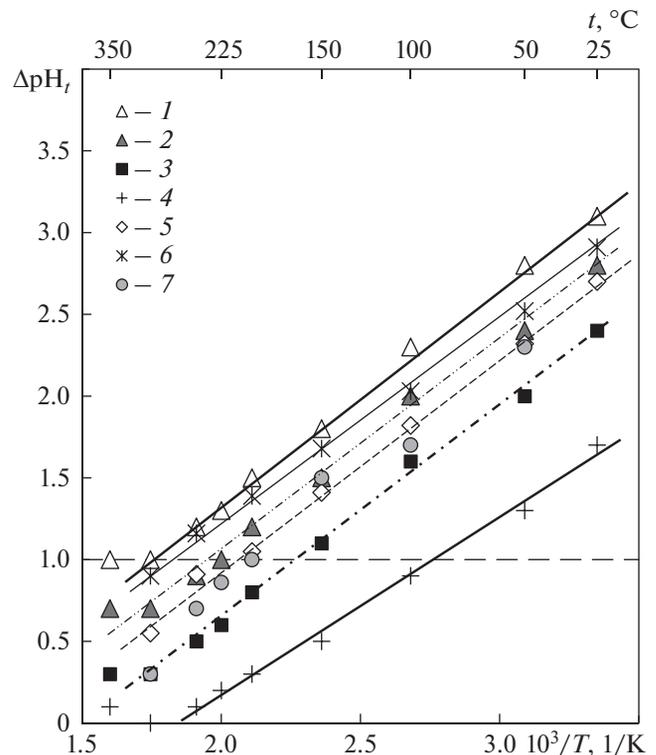


Рис. 1. Зависимость  $\Delta p_{H_t}$  от температуры теплоносителя.

Корректирующий реагент: 1–4 – коррекция  $p_{H_{25}}$  аммиаком; 5 – морфолин + аммиак ( $C_{\text{морф}} = 6.0 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{NH}_3} = 3.0 \text{ мг/дм}^3$ ); 6 – диметиламин + этаноламин ( $C_{\text{DMA}} = 4.0 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{ЭТА}} = 0.8 \text{ мг/дм}^3$ ); 7 – этаноламин + аммиак ( $C_{\text{ЭТА}} = 0.8 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{NH}_3} = 3.0 \text{ мг/дм}^3$ );  $p_{H_{25}}$ : 1 – 10.1; 2 – 9.8; 3 – 9.4; 4 – 8.7

Сравнение коррозионных свойств сталей, используемых в трубопроводах АЭС и других энергоустановках, показывает, что даже минимальные концентрации некоторых легирующих элементов могут существенно повысить стойкость против ЭКИ. В [9, 10] приведены результаты экспериментов, которые показали, что сопротивление эрозионно-коррозионному износу особенно зависит от содержания в сталях хрома и легирование может придать им хорошую стойкость к ЭКИ. На рис. 2 представлена зависимость относительной скорости ЭКИ от содержания хрома в стали для различных условий массопереноса [9].

В [9] подчеркивается, что конкретная степень влияния содержания хрома на скорость ЭКИ зависит от коэффициента массопереноса (см. рис. 2). Массоперенос (в данном случае – вынос продуктов коррозии в поток) – это результат действия гидродинамических условий и растворимости оксида, образующегося на поверхности стали. При этом теоретические модели и алгоритмы расчета

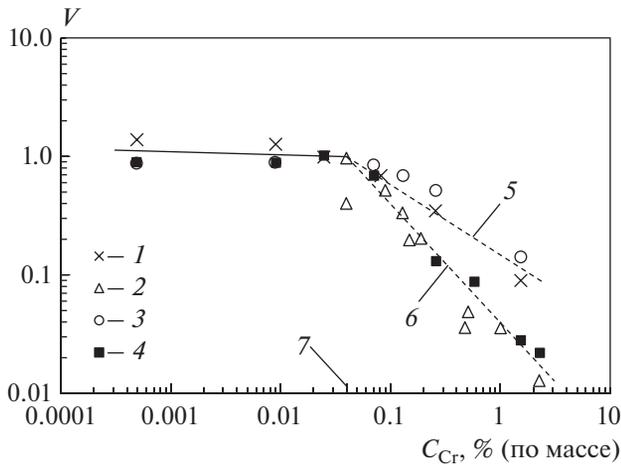


Рис. 2. Зависимость относительной скорости ЭКИ  $V$  от содержания хрома в стали [9].

1 – однофазный поток; 2–4 – двухфазный поток; скорость потока, м/с: 1 – 1.3; 2 – 56; 3 – 20; 4 – 60; паросодержание, %: 3 – 80; 4 – 64; массоперенос: 5 – низкий; 6 – высокий; 7 – стандартная углеродистая сталь,  $C_{Cr} = 0.04\%$  (по массе)

кинетики [11–13] содержат (наряду с другими) основной параметр, влияющий на массоперенос, – растворимость оксида железа в рассматриваемых условиях (температура, pH, концентрации кислорода  $C_{O_2}$  и водорода  $C_{H_2}$ ).

Целью данной работы являлась оценка совместного влияния ВХР и степени легирования сталей на соотношение скоростей ЭКИ легированных и перлитных сталей. Это позволит оптимизировать проектные решения по выбору сталей для различных участков II контура АЭС.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При коррозии в водной среде процесс формирования оксидной пленки переходит в диффузионный режим. Существует эмпирическое соотношение Дюрекса [9], описывающее влияние состава стали на скорость ЭКИ:

$$V_j = \frac{V_{Cr,20}^{\max}}{83 C_{Cr}^{0.89} C_{Cu}^{0.25} C_{Mo}^{0.20}}, \quad (2)$$

где  $j$  – номер стали в испытаниях;  $V_j$  – скорость эрозионно-коррозионного износа стали, содержащей легирующие элементы;  $V_{Cr,20}^{\max}$  – максимальная скорость ЭКИ углеродистой стали, принятой авторами соотношения (2) за стандартную в конкретном эксперименте для исключения влияния на результаты особенностей исследования в каждом испытании;  $C_{Cr}$ ,  $C_{Mo}$ ,  $C_{Cu}$  – концентрации в металле хрома, меди и молибдена, % (по массе).

При выплавке стали легирующие элементы и примеси входят в ее структуру и определяют хи-

мический потенциал ионов  $Fe^{2+}$   $\mu^{in}$  на границе  $Me/Fe_3O_4$  при химическом взаимодействии стали с растворами. На границе  $Fe_3O_4$ /раствор химический потенциал ионов  $Fe^{2+}$   $\mu^{out}$  зависит от структуры образующегося оксида, состава и параметров раствора и связан с равновесной растворимостью оксида железа. Возникающий градиент химических потенциалов является движущей силой формирования пленки оксида. При этом

$$K_D = D(\mu^{in} - \mu^{out}), \quad (3)$$

где  $K_D$  – константа скорости процесса образования оксида;  $D$  – коэффициент диффузии ионов железа через образующийся оксид.

Выражения для химических потенциалов  $\mu^{in}$  и  $\mu^{out}$  можно записать в виде  $\mu^{in} \approx \lg C_{Cr}^n$  (здесь  $n$  – показатель степени, выступающий в роли характеристики влияния среды на сталь),  $\mu^{out} \approx \lg C_{eq}$  (здесь  $C_{eq}$  – концентрация растворимых ионов двухвалентного железа в равновесии с магнетитом на границе раздела оксид – раствор).

Скорость растворения  $V_C$  на границе раздела оксид – вода описывается как реакция первого порядка

$$V_C = k(C_{eq} - C_{\infty}), \quad (4)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $C_{\infty}$  – концентрация ионов  $Fe^{2+}$  в растворе.

Поскольку поток воды уносит ионы от границы раздела, то  $C_{\infty}/C_{eq} \rightarrow 0$ , поэтому выражение для общей скорости ЭКИ  $V_m$  при низкой скорости массопереноса с потоком запишется в виде

$$V_m = K_m C_{eq}, \quad (5)$$

где  $K_m$  – константа скорости массопереноса, зависящая от состава сплава и параметров потока.

Из уравнения (3) следует, что при анализе экспериментальных данных по коррозии сталей в водных теплоносителях необходимо различать два крайних варианта: при  $\mu^{in} = \text{const}$  следует учитывать данные по коррозии сталей одного состава при разных параметрах и водно-химических режимах, при  $\mu^{out}$  – данные по коррозии сталей разного химического состава (степени легирования) в одном испытании (водно-химическом режиме, скорости потока, температуре).

Выражение для относительной скорости ЭКИ можно представить в виде

$$V = K_D C_{Cr}^n. \quad (6)$$

При объединении уравнений (3)–(6) в [13] было получено ключевое уравнение алгоритма, используемого в программном обеспечении BRT-CICERO и EdF [9, 13] в виде

$$V_j = 2k_m f(C_{Cr}) H(t) C_{eq}, \quad (7)$$

где  $k_m$  – коэффициент массопереноса;  $f(C_{Cr})$  – функция, использующая уравнение Дюркса (2) [9];  $H(t)$  – зависящая от температуры экспериментальная функция влияния ВХР на растворимость железа в воде.

Поскольку наиболее сильно на коррозию влияет содержание хрома в стали, следует рассмотреть экспериментальные данные по ЭКИ в форме уравнения

$$\lg \left( \frac{V_j}{V_{Cr}^{max}} \right) = \lg y_0 + n \lg C_{Cr}. \quad (8)$$

Для  $V_{Cr}^{max}$  использованы данные по скорости коррозии наименее легированной стали  $V_{Cr}$  в рассматриваемой серии испытаний. Различие содержания хрома в нелегированных сталях для сравнений между сериями испытаний в одних условиях не отразится на значении  $n$ , а будет автоматически учитываться в значении члена  $\lg y_0$ .

### АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

#### Влияние на ЭКИ параметров массопереноса

В работе [14] представлены экспериментальные данные испытания серии сталей с разным содержанием хрома (табл. 1) при исследовании влияния температуры воды  $t$ , скорости потока  $w$ , pH и содержания кислорода на коррозионный износ.

На рис. 3 показана зависимость скорости ЭКИ от температуры воды при давлении 4 МПа,  $w = 35$  м/с, продолжительности испытания  $\tau = 200$  ч,  $C_{O_2} = 40$  мкг/дм<sup>3</sup>, удельной электрической проводимости 1 мкСм/см [14]. Расположение линий зависимости растворимости магнетита от температуры (рис. 4) подтверждает влияние изменения членов  $\mu^{out}$  уравнения (3) и  $H(t) C_{eq}$  уравнения (7) на скорость износа.

Влияние температуры на изменение соотношения  $\lg(V_j/V_{Cr,37.2})$  разных сталей в координатах уравнения (8) представлено на рис. 5. Высокие значения коэффициентов множественной корреляции  $R^2$  свидетельствуют о качестве экспериментов и достоверности данных.

Из уравнения (8) следует

$$n = \frac{\Delta \lg(V_j/V_{Cr})}{\Delta \lg C_{Crj}}. \quad (9)$$

Данные рис. 5 наглядно показывают влияние коэффициента  $n$  и степени легирования на снижение коррозии легированных сталей относительно углеродистой стали.

Наиболее четко взаимосвязь соотношения скоростей коррозии  $V_j/V_{Cr}$  с ВХР видна на рис. 6, 7. Совпадение областей изменения коэффициентов  $n$  в обеих сериях испытаний при разных pH

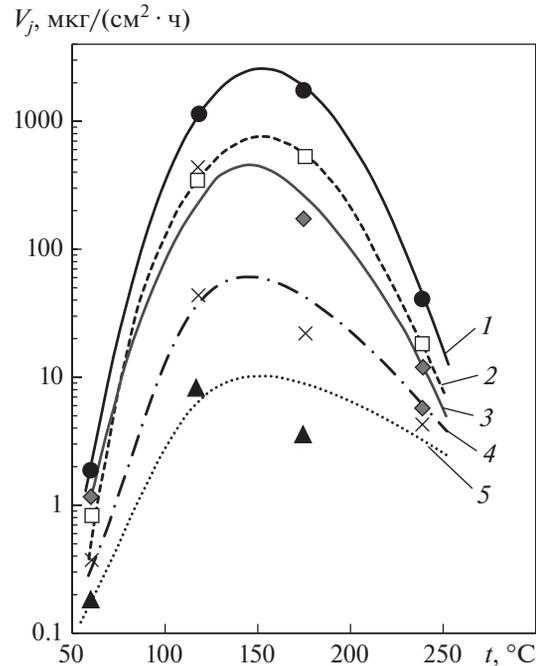


Рис. 3. Зависимость скорости ЭКИ сталей от температуры воды [12]. Обозначения см. табл. 1

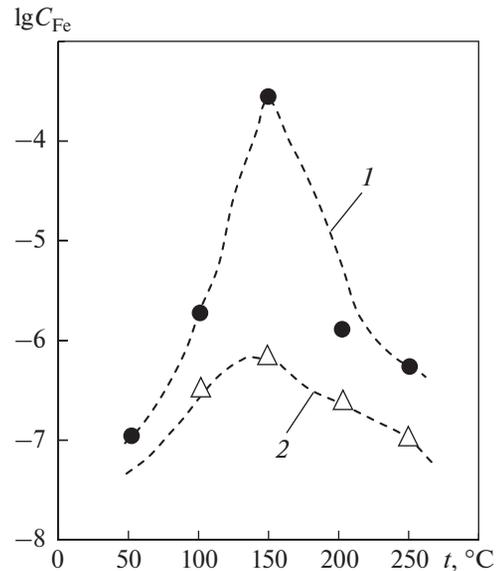
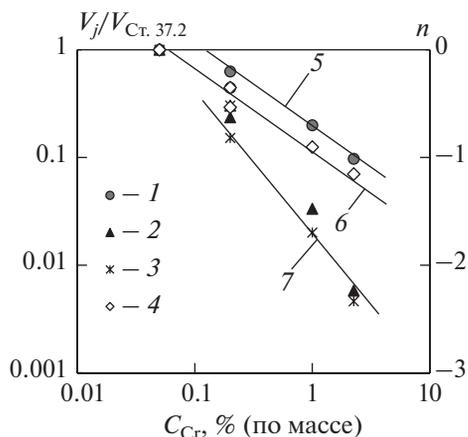


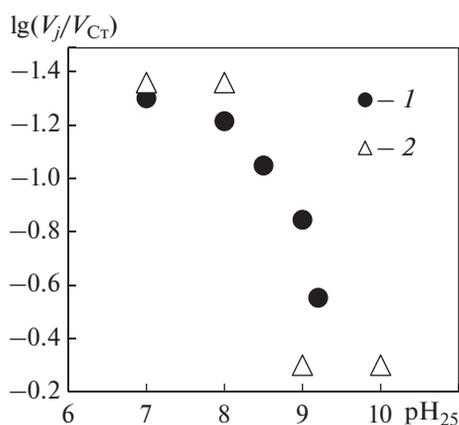
Рис. 4. Зависимость растворимости магнетита от температуры воды при pH<sub>25</sub> = 7 в восстановительной (1) и окислительной (2) средах [15]

Таблица 1. Содержание хрома в стали [14]

Номер на рис. 3	Сталь	C <sub>Cr</sub> , % (по массе)
1	Ст. 37.2	0.05
2	15Mo3	0.2
3	15NiCuMoNb5	0.2
4	13CrMo44	1.0
5	10CrMo910	2.25



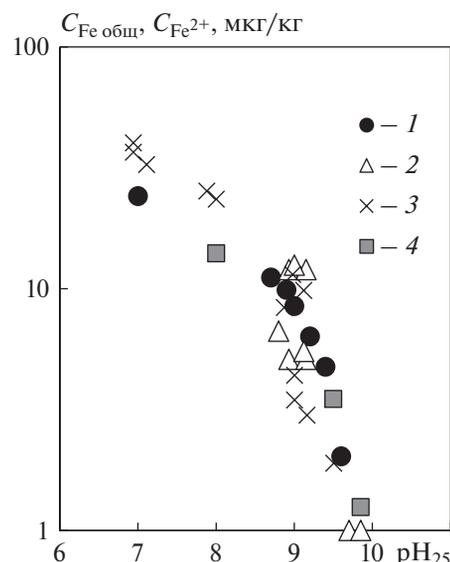
**Рис. 5.** Зависимость соотношения скоростей ЭКИ сталей от содержания хрома.  
 $t$ , °C: 1 – 60; 2 – 120; 3 – 175; 4 – 240;  $R^2$ : 5 – 0.997; 6 – 0.996; 7 – 0.9652



**Рис. 6.** Зависимость  $\lg(V_j/V_{Cr})$  от  $\text{pH}_{25}$  при 180°C и  $w = 39$  м/с (1), 300°C и  $w = 3\text{--}5$  м/с (2) [16]

подтверждает основной вывод о влиянии ВХР при легировании сталей. Подтверждается зависимость коррозии сталей от растворимости магнетита. Чем меньше растворимость магнетита, тем меньше различие в ЭКИ сталей с разным содержанием хрома. При повышении pH теплоносителя соотношение  $V_j/V_{Cr}$  снижается, таким образом возникает возможность выбора оптимальных ингибиторов и применения легированных сталей на различных участках II контура АЭС.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния скорости потока на ЭКИ в зависимости от растворимости магнетита  $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  и условий испытаний (pH, температуры, концентрации кислорода, продолжительности). Данные табл. 2 дают возможность сравнить значения коэффициента  $n$  и растворимости магнетита, влияющих на



**Рис. 7.** Зависимость общей концентрации железа  $C_{\text{Fe,общ}}$  и концентрации растворенных ионов  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  от  $\text{pH}_{25}$  в питательной воде парогенераторов [3].

1 – концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в равновесии с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 275°C (расчет); 2 – экспериментальные данные по общей коррозии Fe на АЭС с PWR; 3 – общая концентрация Fe на АЭС с ВВЭР; 4 – расчет авторов ( $\tau = 5000$  ч)

массоперенос, что показано на рис. 8 и соответствует формулам (3)–(6).

Данные о влиянии скорости потока на износ материала, представленные в [14], при нейтральном ( $\text{pH} = 7.0$ ) и щелочном ( $\text{pH} = 9.0$ ) режимах можно использовать в выражении

$$n = n_0 + \alpha w + \beta \lg C_{eq}, \quad (10)$$

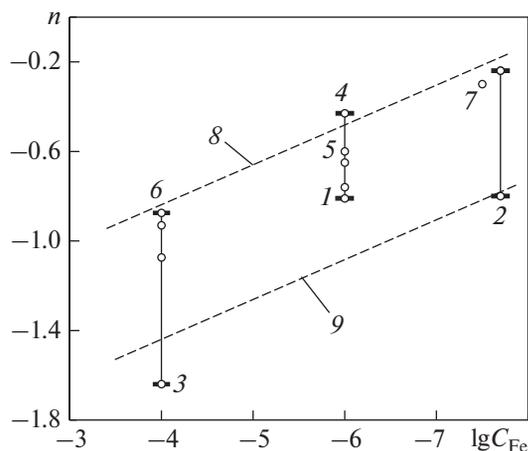
где  $n_0$  зависит от состава стали;  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от условий испытаний;  $\beta$  – коэффициент, зависящий от массопереноса.

На рис. 9 показана зависимость коэффициента  $n$  от скорости потока при испытаниях сталей в разных условиях.

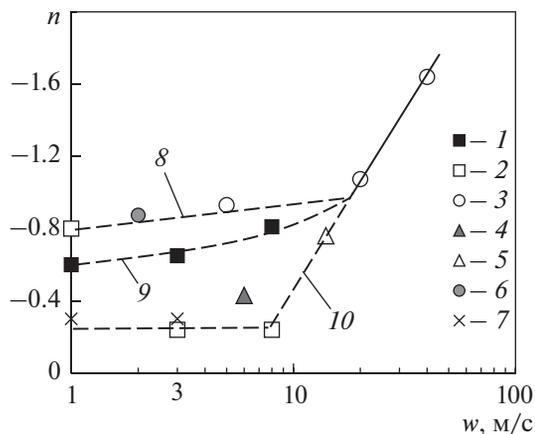
Формула (10) демонстрирует объединение эффектов влияния на ЭКИ составов сплава, среды и внешнего массопереноса продуктов коррозии.

#### Влияние на ЭКИ химического потенциала

В работе [15] приведены результаты исследования коррозии и выноса продуктов коррозии сталей с содержанием хрома до 18% (по массе) в разных участках конденсатно-питательного тракта (КПТ) АЭС с РБМК. На рис. 10 показана зависимость  $\lg(V_j/V_{Cr,20})$  от содержания хрома в сталях по результатам испытаний образцов конденсато-



**Рис. 8.** Зависимость коэффициента  $n$  от  $\lg C_{Fe}$ .  
1–7 – данные см. табл. 2;  $w$ , м/с: 8 – 1–5; 9 – 40



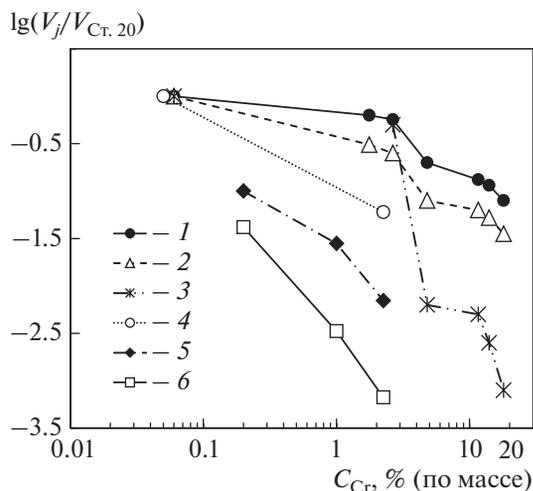
**Рис. 9.** Зависимость коэффициента  $n$  от скорости потока.  
1–7 – данные см. табл. 2;  $-\lg C_{Fe_3O_4}$ : 8 – 4–6; 9 – 6–7; 10 – 7–8

сборника, колонки и бака деаэратора и для сравнения представлены данные [14, 15, 18]. Наибольшие изменения значений  $\lg(V_j/V_{Ст.20})$  и коэффициента  $n$  с увеличением содержания хрома в стали происходили при испытаниях образцов КПТ в среде конденсатосборника. Повышение агрессивности воды и, следовательно, растворимости железа в конденсатосборнике связано с наличием протечек охлаждающей воды в конденсатор во время испытаний. Анализ результатов испытаний

подтверждает, что с изменением температуры воды и содержания в ней кислорода и увеличением удельной электрической проводимости меняется ее коррозионная агрессивность, что отражает, в первую очередь, изменение растворимости продуктов коррозии. Значение коэффициента  $n$  изменяется с изменением скорости потока и растворимости магнетита, что указывает на изменение коэффициента массопереноса. Среди полученных данных встречается промежуточный вариант изменения скорости коррозии при одновременном влиянии

**Таблица 2.** Данные по изменению значения  $n$  с изменением скорости потока при разных условиях испытаний

Номер точки на рис. 8, 9	$w$ , м/с	$n$	Условия испытаний	$\lg C_{Fe_3O_4}$	Источник
1	0	-0.6	рН = 7.0, $t = 280^\circ\text{C}$ , деаэрированная вода, $\tau = 1000$ ч	-6.0	[17]
	3	-0.65			
	8	-0.81			
2	0	-0.8	рН = 7.0, $t = 280^\circ\text{C}$ , $C_{O_2} = 0.2-0.5$ мг/кг, $\tau = 1000$ ч	-7.7	
	3	-0.24			
	8	-0.24			
3	5	-0.93	рН = 7.0, $t = 180^\circ\text{C}$ $C_{O_2} < 5$ мкг/кг, $\tau = 200$ ч	-4.0	[14]
	20	-1.074			
	40	-1.64			
4	6	-0.43	рН = 9.0, $t = 220^\circ\text{C}$ , $C_{O_2} < 5$ мкг/кг, $\tau = 400$ ч	-6.0	[14]
5	14	-0.76			
6	2	-0.875	рН = 7.0, $t = 180^\circ\text{C}$ , $C_{O_2} < 5$ мкг/кг, $\tau = 200$ ч	-4.0	[18]
7	1–3	-0.3	рН = 7.0, $t = 187^\circ\text{C}$ , $C_{O_2} > 20$ мкг/кг, $\tau = 5088$ ч	-7.5	[15]



**Рис. 10.** Зависимость соотношения скоростей коррозии образцов сталей от содержания хрома.

1, 2 – бак и колонка деаэраатора; 3 – конденсатосборник; 4 – данные [18]; 5, 6 – данные [14];  $C_{O_2}$ , мкг/кг: 1 – менее 20; 2 – 50–80; 3 – 50–100;  $t$ , °C: 1 – 180; 2 – 187; 3 – 40–60;  $w$ , м/с: 1–3 – 1–3; 4, 5 – 20; 6 – 40

янии легирования и массопереноса. Как следует из рис. 8–10, изменения носят закономерный характер.

В процессе изготовления сталей легирующие элементы и примеси встраиваются в матрицу сплава железа и вступают с ним и друг с другом во взаимодействие. С термодинамической точки зрения они изменяют химический потенциал железа. Возникает взаимозависимость химических потенциалов всех компонентов сплава [19] – элементов и фаз, образовавшихся в нем при изготовлении.

Для равновесного состояния в сплаве можно записать выражение

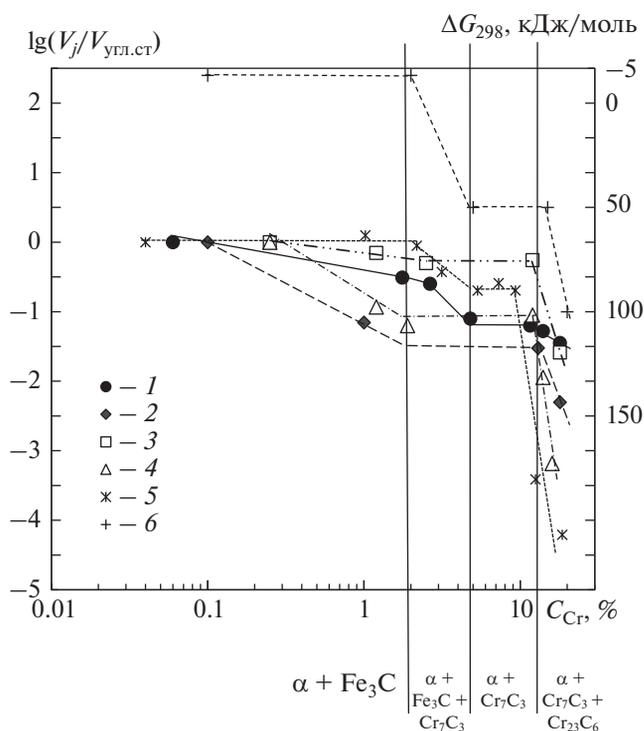
$$\sum_{i=1}^z v_i d\mu_i = 0, \quad (11)$$

где  $v_i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента;  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента сплава;  $z$  – общее число компонентов в сплаве.

Формулу (11) можно преобразовать к следующему виду:

$$v_1 d\mu_1 = -\sum_{i=2}^{z-1} v_i d\mu_i. \quad (12)$$

Таким образом, зная химический потенциал (и его изменения) одного из компонентов, можно судить о сумме свойств остальных компонентов. Увеличение концентрации хрома в сплавах Fe–Cr–C приводит к изменению количества и свойств фаз. Малоуглеродистая сталь из  $\alpha$ -фазы



**Рис. 11.** Зависимость  $\lg(V_j/V_{\text{угл.ст}})$  от содержания хрома в стали, а также коррозионных свойств стали от ее фазового состава.

1 – колонка деаэраатора [15]; 2 – данные [18]; 3, 4 – данные [16]; 5 – атмосферная коррозия [21]; 6 – раствор карбидов Cr и Fe.

$t$ , °C: 1 – 187; 2 – 180; 3, 4 – 350; pH: 1, 2 – 7; 3 – 9–10; 4 – 7–8;  $\tau$ , ч: 1 – 5088; 2 – 7000; 3 – 2000; 4 – 5000; 5 – 12 250;  $w$ , м/с: 2 – 2; 3, 4 – менее 5;  $\Delta G_{298}$  – свободная энергия Гиббса образования карбидов Cr и Fe

переходит в аустенит ( $\gamma$ -фазу), карбиды железа типа  $Fe_3C$  начинают включать в себя хром, и в конечном счете образуются карбиды типа  $Cr_{23}C_6$ . Формирование карбидов в матрице сплавов Fe–Cr–C происходит в связи с изменением свободной энергии Гиббса при различных температурах и составах сплавов. Естественно, при этом изменяются химические потенциалы элементов и коррозионные свойства сплавов. Другими словами, зная границы фазового состава компонента сплава, можно определить границы изменения свойств (и химической активности) сплава в целом.

Для иллюстрации этой связи были выбраны интервалы и границы стабильных составов карбидов железа и хрома, представленные в [20], по диаграмме состояния для системы Fe–Cr–C при содержании углерода менее 0.2%. Для понимания степени влияния членов  $\mu^{out}$  уравнения (3) и  $H(t) C_{eq}$  уравнения (7) были использованы также результаты испытаний сталей в атмосферных условиях [21], при которых не происходит ЭКИ, что свидетельствует о том, что скорости коррозии сталей зависят исключительно от их состава.

На рис. 11 показаны изменения  $\lg(V_j/V_{\text{угл.ст}})$  [здесь индекс “угл.ст” – углеродистая сталь с содержанием хрома менее 0.05% (по массе)] при разных условиях испытаний в зависимости от содержания хрома в сталях, границы составов карбидов по диаграмме состояния системы Fe–Cr–C и значения свободной энергии Гиббса образования карбидов в этих границах, рассчитанные по [22].

Вертикальные линии являются границами существования фаз карбидов. Они пересекают линии зависимости  $\lg(V_j/V_{\text{угл.ст}})$  от содержания хрома в одних и тех же точках резкого изменения свободной энергии Гиббса образования карбидов и коррозионных свойств сталей при разных условиях испытаний – от атмосферной коррозии до ЭКИ при  $\text{pH} = 7-9$  и температурах до  $300^\circ\text{C}$ . Различие в наклонах линий (коэффициент  $n$  в рассматриваемом интервале концентраций хрома в стали) указывает на степень коррозионной агрессивности среды, в которой проводились испытания.

Нелинейное изменение соотношения скоростей коррозии сталей с разным содержанием хрома в зависимости от  $\text{pH}$  среды испытаний, скорости и условий массопередачи на границе оксид – вода отражает роль растворимости продуктов коррозии ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в коррозии перлитных сталей.

## ВЫВОДЫ

1. Наибольшая эффективность легирования стали хромом наблюдается при повышенном массопереносе – высокой скорости потока и повышенной растворимости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в потоке теплоносителя.

2. В новых проектах АЭС с ВВЭР целесообразно применять в паропроводах легированные хромом стали.

3. При увеличении содержания хрома в стали изменяется термодинамический потенциал железа на границе  $\text{Me}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  и изменяется состояние раствора Fe–Cr–C.

4. На основании описанных в настоящей работе оценок в новых проектах АЭС с ВВЭР при изготовлении паропроводов планируется перлитную сталь заменить легированной сталью с содержанием хрома 1.5–2.5% (по массе).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Опыт** создания и эффективного использования информационно-аналитических комплексов по проблеме эрозии-коррозии на энергоблоках Балаковской АЭС / Г.В. Томаров, В.Н. Бессонов, Ю.М. Максимов, А.А. Шипков, С.В. Шепелев, С.В. Якушев, О.П. Марченкова // Теплоэнергетика. 2013. № 10. С. 65–75.  
<https://doi.org/10.1134/S004036361310010X>
2. **Использование** аминов для коррекции водно-химического режима второго контура на АЭС с ВВЭР / В.Ф. Тяпков, Т.И. Петрова, Ф.В. Дяченко, А.К. Бородастов // Атомная энергия. 2016. Т. 120. Вып. 6. С. 336–340.
3. **Моделирование** миграции продуктов коррозии во 2-м контуре АЭС с реактором ВВЭР-1200 / В.Г. Крицкий, И.Г. Березина, А.В. Гаврилов, Е.А. Моткова, Е.В. Зеленина, Н.А. Прохоров, С.П. Горбатенко, А.А. Цицер // Теплоэнергетика. 2016. № 4. С. 72–80.  
<https://doi.org/10.1134/S0040363616040044>
4. **The control** improvement of water chemistry pH of secondary circuit / F.-M. Roumiguere, J. Fandrich, U. Ramming, S. Hoffmann-Wankerl, A. Drexler // NPC Nuclear and Chemistry Conf. Paris, 2012. Paper reference No. 11.
5. **Гаврилов А.В., Прохоров Н.А., Крицкий В.Г.** Учет экологических аспектов при оптимизации водно-химического режима 2-го контура АЭС с ВВЭР // Атомная энергия. 2018. Т. 124. Вып. 4. С. 214–218.
6. **Технологическое** нормирование объектов теплоэнергетики: наилучшие доступные технологии и нормы общего действия / П.В. Росляков, Е.В. Черкасский, Т.В. Гусева, И.О. Тихонова, М. Lundholm // Теплоэнергетика. 2021. № 10. С. 5–13.  
<https://doi.org/10.1134/S0040363621100052>
7. **СТО 1.1.1.07.003.0818-2016.** Водно-химические нормы второго контура АЭС с ВВЭР-1000. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. М.: Росэнергоатом, 2016.
8. **СТО 1.1.1.03.004.0979-2014.** Водно-химический режим второго контура АЭС проекта АЭС-2006 при вводе энергоблока в эксплуатацию. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. М.: Росэнергоатом, 2014.
9. **Trevin S.** Flow accelerated corrosion (FAC) in nuclear power plant components // Nucl. Corros. Sci. Eng. Woodhead Publishing Series in Energy. 2012. V. 22. P. 186–229.  
<https://doi.org/10.1533/9780857095343.2.186>
10. **Berge P., Ducreux J., Saint Paul P.** Water chemistry of nuclear reactor systems 2 // Proc. of the British Nuclear Energy Society. L., 1981.
11. **Goffin J.P.** Thickness measurements of pipes submitted to erosion and corrosion problems in the steam, feed-water and condensate systems of the Doel 1 and 2 power plants. Corrosion and erosion aspects in pressure boundary components of light water reactors / Intern. working group on reliability of reactor pressure components. IAEA, Vienna, 1990. IWG-RRPC-88-1. P. 43–48.
12. **Chexal B., Horowitz J.S.** Flow-accelerated corrosion model parameter and influences // Current Perspective of Intern. Pressure Vessels and Piping: Codes and Standard. 1995. Book No. 409768. P. 231–243.
13. **Zheng Y.** A steady state FAC model in carbon steel and its application on practical geometries by means of CFD/FAC2010 // Intern. Conf. on Flow Accelerated Corrosion. Lion, France, 4–7 May 2010. P. 18.

14. **Kastner Von W., Riedle K., Tratz H.** Experimentelle Untersuchungen zum Materialabtrag durch Erosionskorrosion // VGB Kraftwerkstechnik. 1984. Bd 64. Nr. 5. S. 452–465.
15. **Крицкий В.Г.** Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС. СПб.: СИНТО, 1996.
16. **Отс А.А.** Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
17. **Несмеянова К.А.** Влияние кислорода на коррозию сталей в пароводяных потоках при температуре 280°C // Атомная энергия. 1970. Т. 29. Вып. 2. С. 86–91.
18. **Behnaz Aghili.** Erosionkorrosion. SKI Rapport 99:29. Mai 1999. S. 43.
19. **Свелин Р.А.** Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968.
20. **Химушин Ф.Ф.** Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967.
21. **Коррозия металлов.** Кн. 1 / под ред. В.В. Скорчеллетти. Л.; М.: ГНТИ, 1952.
22. **Термодинамические свойства неорганических веществ:** справ. / под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.

## The Influence of Steel Alloying on the Flow-Accelerated Corrosion of Steels in the Loops of NPPs with VVERs

V. G. Kritskii<sup>a,\*</sup>, A. V. Gavrilov<sup>a</sup>, N. A. Prokhorov<sup>a</sup>, and E. A. Motkova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> AO Atomenergoproekt, St. Petersburg, 197183 Russia

\*e-mail: kritsky@atomproekt.com

**Abstract**—Ensuring the design service life of equipment and pipelines by reducing the flow-accelerated corrosion (FAC) in them and preventing deposition of corrosion products in the steam generator are among the key objectives pursued in designing the NPP's secondary coolant system. The optimization of design solutions consists in controlling the flow-accelerated corrosion processes by selecting a certain combination of inhibiting agents and using steels with the necessary alloying degree in different loop sections. To minimize the FAC during operation at elevated temperatures, it is necessary to increase the concentration of amines. To do so, a need arises to introduce a second point for metering inhibiting agents downstream of the deaerator, replace the amines used in VVER reactors by more efficient ones, or use alloyed steels for manufacturing the equipment. In view of constantly tightening environmental requirements for power units, which are designed for a service life of 60 years and longer, there is a need to decrease possible toxic water effluents in the case of using organic inhibiting agents while retaining the water chemistry (WC) quality in terms of minimal concentration of corrosion products in the steam generator's feed water. This can only be achieved by using alloyed steels for the loop sections in which inhibiting agents are unable to protect the structural material against FAC. In view of an adverse environmental impact caused by discharges of regeneration solutions from the secondary coolant working medium treatment plants, a need arises to optimize the combination of inhibiting agents and the scope of using alloyed steels in the NPP loops. The requirements for decreasing toxic water effluents prompt engineers to search for optimal solutions on selecting the type and concentration of inhibiting agents and using alloyed steels in sections where the FAC criterion is less than unity. The temperatures of coolants with different pH values in the secondary coolant circuit of NPPs with VVERs above which the FAC optimal minimization criterion is less than unity are determined. The influence of water chemistry and test conditions on the FAC ratio for different steels is considered. The correlation between the FAC ratio of steels and their chemical composition and magnetite equilibrium solubility in the coolant is shown.

**Keywords:** water chemistry, inhibiting agents, amines, flow-accelerated corrosion, flow-accelerated corrosion ratio of steels, mass transfer, alloying, chromium