

инж. Аюб Алами

## **АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация

### **МОДЕЛИРАНЕ НА ОКСИДНИ ФИЛМИ ВЪРХУ КОНСТРУКТИВНИ МАТЕРИАЛИ ВЪВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ**

за придобиване на образователната и научна степен „Доктор”

по научна специалност

#### **4.2 Химически науки (Физикохимия)**

Научен ръководител: проф. дхн Мартин Божинов

Научно жури: 1. доц. д-р Ангелина Попова – председател, рецензент  
2. проф. дхн Мартин Божинов  
3. проф. д-р Екатерина Жечева – рецензент  
4. доц. д-р Гертана Райкова  
5. доц. д-р Петя Генчева

София, 2018 г.

Дисертационният труд е написан на 115 страници и съдържа 65 фигури и 18 таблици. Цитирани са 101 литературни източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научния съвет на научното звено към катедра „Физикохимия“, състоял се на 16.02.2018 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 22.05.2018 г. от 10 часа в зала 210 сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

# 1 Въведение

Корозията на материалите е основен проблем при експлоатацията на атомните електроцентрали. Извършват се постоянни усилия както за оптимизирането на използваните материали, така и за химичния състав на охлаждащата течност, за да се ограничи тази корозия. В първи контур на ядрените реактори върху повърхностите в контакт с топлоносителя се формират различни оксиди. Освен това, се отделят и течофазни корозионни продукти, циркулират в първичния и помощните вериги. Те са в основата на две явления, които засягат работата и поддръжката на реактора.

Първият проблем е в резултат от отлагането на частици и блокирането на неутронно-абсорбиращия бор върху горивото, което влияе върху разпределението на неутронния поток и по този начин променя мощността в сърцевината на реактора. Ограничаването на това явление включва сложно управление на използваемостта на горивото, което води до оперативни затруднения за централата. Вторият проблем се отнася до активирането на корозионните продукти, които преминават през реакторното ядро. Активиранияте продукти, отложени по стените на тръбопроводите, контаминират целия първи контур и спомагателните системи и водят до увеличаване на излагането на персонала на йонизиращо лъчение, изразено количествено с понятието за еквивалентна доза. В допълнение, корозионното напукване под напрежение е форма на локална корозия, която причинява преждевременна повреда на компонентите и засяга почти всички отрасли на тежката промишленост. Производството на ядрена енергия, за съжаление, не избягва тази форма на корозия. Значителната податливост на някои материали към корозионното напукване под напрежение изисква мониторингова програма на компонентите и понякога допълнителни спириания на централата. В резултат на това, освен разходите за подмяна на повредени части, разходите за прекъсване на експлоатацията са около 0,5 милиона евро на ден. Оптимизирането на спирианията изисква по-добро познаване на това явление.

В тази връзка, целта на настоящата дисертация е да се задълбочат познанията за механизмите в основата на общата и локална корозия на конструктивните материали в атомните електроцентрали, като се използва комбинация от техники за охарактеризиране *in-situ* и *ex-situ*, както и усъвършенстване на количествената предвиждаща способност на процедурите за моделиране на реакциите в оксидните слоеве и на междуфазовите греаници със субстрата и корозионната среда (охлаждаща вода).

За тази цел, следващата глава разглежда състоянието на предишните изследвания по проблема. В нея е обсъдено характеризирането на оксидния слой с различни техники, механизмите и моделите на корозия и образуване на корозионни продукти, както и редица резултати, които вече са получени относно въздействието на физико-химичните параметри на материала и средата върху кинетиката на окисление и реструктурирането на оксидите. Третият раздел описва подробно подобрения модел на смесена проводимост (MCM) в рамките на настоящия труд за количествено описание на растежа на вътрешния и външния слой на оксиди, както и количествената интерпретация на механизма на проводимост на системата сплав / окис / електролит чрез електрохимична импедансна спектроскопия. От своя страна, четвъртата глава представя изследване на чувствителността на кинетичните и транспортни параметри описващи състава на двата оксидни слоя, формирани при висока температура в охлаждаща вода върху две промишлени сплави - AISI 304 неръждаема стомана и никеловата сплав 690. Петата глава е посветена на количественото моделиране на ефекта на сулфата и

разтворения водород върху състава, електричните и електрохимичните свойства на оксидните слоеве, получени върху стомана 316 в чиста вода при висока температура (топлоносител на реакторите с кипящ слой). Накрая се достига до заключения, които обобщават основните иновативни аспекти на дисертационния труд и се обсъждат перспективи за следващи изследвания.

## **2 Изводи от литературния обзор**

### **2.1 *Влияние на воднохимичния режим върху състава и структурата на оксидните филми [1-17]***

- При експлоатационни условия на ядрени реактори, върху неръждаемите стомани се образуват дуплексни оксиди, съдържащи нанокристален вътрешен слой, покрит с външен слой, съставен от големи и дискретни кристали. Тази структура ясно показва различните механизми на растеж на двата подслоя. Дебелината на слоя, оценена чрез техники за повърхностен анализ, комбинирани с профилиране в дълбочината, е сравнима с размера на кристалитите на външния отложен слой. Този факт показва, че защитният защитен слой е много по-тънък от целия оксид.
- Повечето проучвания показват, че слоевете, образувани върху неръждаеми стомани, притежават шпинелна структура, с изключение на формирането на хематит при нормален воднохимичен режим на реактори с кипящ слой (Boiling Water Reactor, BWR). Последните изследвания подчертават важността на способността на шпинелите да образуват твърди разтвори като един от факторите, които контролират състава на слоевете в дълбочина. Преобладаването на шпинелните структури е в добро съгласие с термодинамичните изчисления и показва, че по-голямата част от оксидите се образуват в условия, недалеч от термодинамичното равновесие (или стационарно състояние, управлявано от редица локални равновесия).
- Що се отнася до ефекта на редокс потенциал или окислителната / редукиционна способност на корозионната среда, може да се заключи, че по принцип по-дебели слоеве се образуват в по-силно окислителна среда. С други думи, слоевете, образувани при условия на реактори с вода под налягане (Pressurized Water Reactor, PWR), могат да се считат за по-тънки в сравнение с тези, образувани при условията на BWR, и слоевете, присъстващи във водороден воднохимичен режим на BWR са по-тънки от тези, наблюдавани при нормален воднохимичен режим. Слоевете, образувани при симулирани условия на ядрото на реактора (в присъствието на водороден пероксид), са вероятно най-дебели. Независимо от това, привидният растеж на дебелината при високи потенциали може да бъде обяснен алтернативно чрез увеличаване на размера на кристалитите на слоевете, образувани в BWR условия.
- При ниски потенциали (редукционни или умерено окислителни условия), вътрешните слоеве се обогатяват с Cr, което се обяснява с преобладаващото разтваряне на желязо през тези слоеве. За разлика от тях, слоевете при високи потенциали (нормален воднохимичен режим на BWR) са обеднени на Cr вероятно поради отделяне на хрома като разтворим Cr (VI). Може да се заключи, че количеството желязо, разтворено през слоя, намалява с нарастващия потенциал, като обратното се наблюдава за разтварянето на Cr.
- Обикновено Ni е обогатен на междуфазовата граница сплав / вътрешен слой, независимо от редокс потенциала, което се обяснява с ниската скорост на окисляване на този компонент на слоя. Обогащаване с никел се наблюдава при високи потенциали само в алкална среда.

## **2.2 Преходни модели на оксидните филми [18-2824]**

Във втората част на литературното проучване са описани накратко съвременните модели на растежа на оксидните слоеве и разтварянето на метал през слоя върху конструктивните материали, фокусирайки се върху способността на моделите да прогнозира по количествен начин растежа и еволюцията на структурата на филмите. Накратко, може да се заключи, че подходът, който третира растежа на вътрешния слой на оксида и разтварянето на метала през този слой като процес в твърдо състояние, разглеждан като последователност на генериране, транспортиране и потребление на точкови дефекти, представлява обещаващ подход към количественото описание на процесите в системата метал/оксид/електролит.

Независимо от това, са установени редица недостатъци. Първо, разглеждането на транспортните процеси в хомогенна едномерна среда, както е предложено в повечето модели, пренебрегва добре известния факт, че скоростта на пренасяне на точкови дефекти е функция на наличието на преференциални пътища с висока проводимост (граница на зърната или канали в кристалната структура). Второ, с изключение на няколко специални случая, моделите не са разработени до нивото на индивидуализиране приноса на компонентите на сплавта към растежа на слоевете и разтварянето им. Може да се направи изводът, че качествената интерпретация на най-важните процеси, които допринасят за слоеве на растеж и увиснала е налице, но подробното описание на механизмите на някои етапи, които участват в тези реакции не е количествено. Освен това в литературата липсват надеждни оценки на скоростните констант и транспортните коефициенти на отделните етапи.

## **3 Цели на дисертационния труд**

В тази връзка, целта на настоящата дисертация е да се задълбочат познанията за механизмите в основата на общата и локална корозия на конструктивните материали в атомните електроцентрали, като се използва комбинация от техники за характеризиране *in-situ* и *ex-situ*, както и усъвършенстване на количествената предвиждаща способност на процедурите за моделиране на реакциите в оксидните слоеве и на междофазовите граници със субстрата и корозионната среда (охлаждаща вода). За изпълнението на тази цел са поставени следните задачи:

- Усъвършенстване на модела на смесена проводимост чрез разработване на нов подход към количественото описание на растежа и състава на външния, отложен слой, както и на преходния слой между границата сплав/вътрешен слой и обема на сплавта
- Разработване на изчислителна процедура за оценка на кинетични и транспортни параметри чрез количествено сравняване на уравненията на модела с експериментални данни за състава на оксидните филми в дълбочина и провеждане на анализ на чувствителност на процедурата по отношение на основните параметри
- Прилагане на усъвършенствания модел за количествена интерпретация на влиянието на разтворен сулфат и водород върху електричните и електрохимичните свойства на оксидните слоеве, получени върху стомана 316 в чиста вода при висока температура. Оценка на кинетични и транспортни параметри чрез количествено сравняване на уравненията на модела с *ex-situ* експериментални данни за състава на оксидните филми в дълбочина и *in-situ* електрохимични импедансни спектри.

## 4 Развитие и усъвършенстване на модела на смесена проводимост

### 4.1 Версия на модела преди настоящия труд [29-32]

Основните допускания, на които се гради моделът на смесена проводимост, са обобщени по-долу:

1. Филмът се състои от хомогенен, монофазен оксид и количеството хидроксид във филма може да се пренебрегне. С други думи, възможното дотиране на оксид с внедрен водород, който би могъл да играе роля на донорен примес, не е взето предвид. Стехиометрията на оксида се изменя плавно с потенциала.
2. Възможните йонни токоносители във филма са кислородни ваканции, катионни ваканции и междувъзлови катиони.
3. Във филма е налице известна концентрация на кислородни ваканции, чрез което се обяснява растежа на филма навътре в метала чрез проникване на кислородни йони през оксида.
4. Електричното поле във филма е хомогенно и неговият интензитет не зависи от приложения потенциал. Той се разпределя в системата метал/филм/разтвор като потенциални падове на междофазовите граници и обема на слоя

$$E = \phi_{M|F} + EL + \phi_{F|S}, \phi_{F|S} = \alpha_{F|S}E + \phi_{F|S}^0, \phi_{M|F} = (1 - \alpha_{F|S})E - EL - \phi_{F|S}^0, \quad (1)$$

където  $\alpha_{F|S}$  е т.нар. степен на поляризуемост на границата филм/разтвор, която показва каква част от приложения потенциал се консумира като потенциален пад на границата филм/разтвор,  $L$  е дебелината на филма, която в стационарно състояние зависи линейно от приложения потенциал

$$\bar{L} = \bar{L}_{E=0} + \frac{(1 - \alpha_{F|S})E}{E} \quad (2)$$

а  $L_{E=0}$  е дебелината на филма при  $E = 0$ . От съпоставянето на уравнения (1) и (2) следва, че потенциалният пад на границата метал/филм  $\phi_{M|F}$  не е функция на приложения потенциал в стационарно състояние.

5. За транспорта на йонни дефекти през филма, при обикновени температури се използва високополевата апроксимация, а при високи температури – нискополевата апроксимация, т.е. интензитетът на електричното поле намалява с температурата, с увеличаване на която дебелината и концентрацията на дефекти в оксида нарастват.
6. Скоростните константи на реакциите на междофазовите граници зависят експоненциално от локалните потенциални падове на тези граници

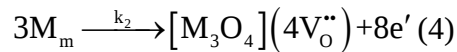
$$k_j = k_j^0 \exp(b_j \phi_N) \quad (3)$$

където  $N = M|F$  или  $F|S$ ,  $k_j^0$  е стойността на скоростната константа при нулев пад на съответната граница и  $b_j = \alpha_j F / (RT)$  е експоненциален коефициент.

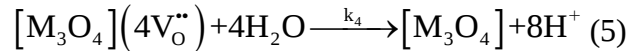
7. Йонните точкови дефекти във филма играят роля на електронни донори или акцептори, т.е. се придружават от електронни дефекти, определящи електронната проводимост на филма. В този аспект йонните точкови дефекти могат да се разглеждат като примесни нива в забранената зона на оксида.
8. Транспортът на електронни дефекти протича по механизъм на инеластично тунелиране между примесни нива, което може да се разглежда като поларонен механизъм. Основният принос към съпротивлението на филма идва от неговата част, в която концентрацията на дефектите и съответно проводимостта са минимални.

## 4.2 Обобщени процеси на растеж на оксид и разтваряне на метал през него

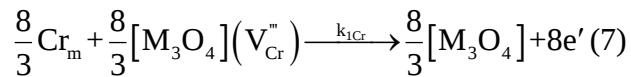
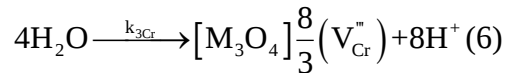
Съгласно модела на смесена проводимост, растежът на вътрешния слой на оксида се осъществява чрез генериране на метални катиони и кислородни ваканции при окислението на метал на междуфазовата граница сплав/оксид:



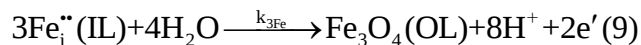
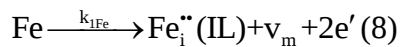
Кислородните ваканции се транспортират чрез дифузия-миграция и реагират с водата на границата вътрешен слой/електролит за формиране на оксида



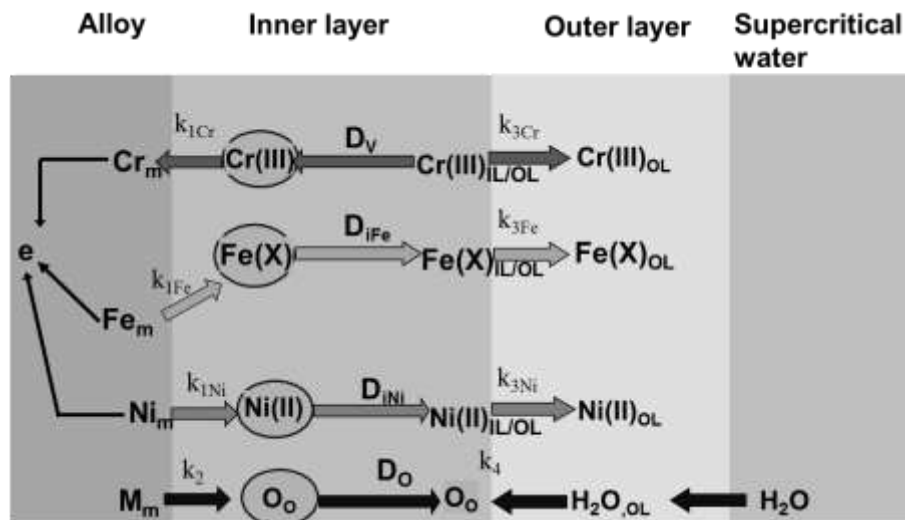
За материалите с високо съдържание на хром, оксидните слоеве растат също така и чрез пренасяне на хромени катиони през вътрешния подслой по ваканционен механизъм (генериране на хромени катионни ваканции на границата слой / електролит и тяхната консумация на границата сплав / оксид):



Що се отнася до желязото и никела, те се пренасят през вътрешния подслой чрез генериране, транспорт и разтваряне на междувъзлови катиони с обмен между междувъзлията и нормалните кристални позиции (индиректен интерстициален механизъм), напр. за Fe :



Външният слой нараства чрез директната реакция на междувъзловите катиони с вода или кислород на границата вътрешен слой / електролит, както и отчасти чрез разтваряне/отлагане на желязо и никел от субстрата през вътрешния подслой. Описаният по-горе механизъм е илюстриран на Фигура 1.



Фигура 1 Опростена схема на процесите на растеж на вътрешен и външен оксиден слой върху сплави Fe-Cr-Ni съгласно модела на смесена проводимост.

За да може оксидът да нараства в условия на корозия, се приема, че пренасянето на електрони през вътрешния слой е спрегнато с окислението на метала и че основните катодни процеси са редукцията на вода с отделяне на водород и редукцията на разтворен кислород. В рамките на

модела се допуска, че йонните точкови дефекти играят роля на донори и/или акцептори на електрони, които се пренасят пор резонансен тунелен механизъм.

#### 4.3 Състав и растеж на вътрешния подслой

Съгласно допускане 8 по-горе, формираните при високи температури ( $>150^\circ\text{C}$ ) оксиди съдържат прекалено голям брой дефекти, за да поддържат висок интензитета на електричното поле. Поради това за описване на пренасянето на йони се използва нискополевото приближение на уравнението на Fromhold и Cook [28], което е формално идентично на уравнението на Nernst-Planck:

$$J_j(x,t) = -D_j \frac{\partial c_j(x,t)}{\partial x} - \frac{XF\vec{E}}{RT} D_j c_j(x,t) \quad (10)$$

Интензитетът на електричното поле е независим от разстоянието. За улесняване сравнението на предвижданията на модела с ex-situ профили на състава на оксида в дълбочина, концентрацията на катионите в оксида  $j$  ( $c_j$ ) е представена като атомна част  $y_j = c_j V_{m,MO}$ , където  $V_{m,MO}$  е моларният обем ( $47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) на оксид от шпинелен тип.

С оглед пресмятането на профилите на съответните катиони в дълбочина на вътрешния слой, нестационарните транспортни уравнения по отношение на трите типа точкови дефекти (катионни и анионни ваканции, както и междувъзлови катиони) приемат вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{Fe}}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 y_{Fe}}{\partial x^2} + \frac{XF\vec{E}_O}{RT} \frac{\partial y_{Fe}}{\partial x} \\ \frac{\partial y_{Cr}}{\partial t} &= D_V \frac{\partial^2 y_{Cr}}{\partial x^2} + \frac{3F\vec{E}_V}{RT} \frac{\partial y_{Cr}}{\partial x} \\ \frac{\partial y_{Ni}}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 y_{Ni}}{\partial x^2} + \frac{2F\vec{E}_O}{RT} \frac{\partial y_{Ni}}{\partial x} \end{aligned} \quad (11)$$

$X$  е номиналната валентност на желязото (2.67 в пасивната и 3 в транспасивната област, отговарящо на оксиди от тип магнетит и магхемит), механизмът на растеж взема предвид двата типа механизми – чрез кислородни и хромени катионни ваканции. Атомните части на границата сплав / вътрешен слой се използват като начални и гранични условия на тази граница

$$\begin{aligned} y_{Fe}(x,0) &= y_{Fe}(0,t) = y_{Fe,a} \\ y_{Cr}(x,0) &= y_{Cr}(0,t) = y_{Cr,a} \\ y_{Ni}(x,0) &= y_{Ni}(0,t) = y_{Ni,a} \end{aligned} \quad (12)$$

Граничните условия на границата вътрешен слой / електролит между кристалитите на външния слой са представени чрез концентрациите на катионите, получени при стационарно решение на уравнението на потока на пренасяне (10):

$$\begin{aligned} y_{Fe}(L_{in},t) &= \frac{k_{1Fe} y_{Fe,a} V_{m,MO}}{k_4} \\ y_{Ni}(L_{in},t) &= \frac{k_{1Ni} y_{Ni,a} V_{m,MO}}{k_4} \\ y_{Cr}(L_{in},t) &= 2 - k_{3Cr} V_{m,MO} \left( \frac{1}{k_{1Cr} y_{Cr,a}} + \frac{RT}{3F\vec{E}_V} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Междуфазовата граница сплав/оксид се означава като  $x = 0$ , докато границата вътрешен подслой / електролит като  $x = L_{in}$ ,  $L_{in}$  е дебелината на вътрешния подслой. За да се пресметне съставът на вътрешния подслой в дълбочина, системата от уравнения (11) се решава с началните и гранични условия (12)-(13), използвайки метода на Crank-Nicholson [96]. Дебелината на вътрешния подслой се пресмята съгласно модела на точковите дефекти и модела на смесена проводимост, както следва

$$L_i(t) = L_i(t=0) + \frac{1}{b} \ln \left[ 1 + V_{m,MO} k_2 b e^{-bL_i(t=0)} t \right] \quad (14)$$

$$b = \frac{3\alpha_2 F \vec{E}}{RT}$$

#### 4.4 Растеж и състав на външния отложен слой

Един от основните приноси на настоящия дисертационен труд е разработване на нов количествен подход към кинетиката на растеж на външния слой, основан на предположението, че той се формира при реакция на водата с катионите, пренасяни през междувъзлови места в кристалната решетка на вътрешния подслой. Основавайки се на предходен модел, описващ растежа на двуслойни филми върху тантал, предложен от Sloppy et al [33] се приема, че скоростопределящ етап на растежа е транспортът на междувъзлови катиони

$$\frac{dL_{out}(t)}{dt} = -V_{m,MO} J_1 \quad (15)$$

Потокът на междувъзловите катиони е представен чрез сумата на константите на окисление на металите с формиране на междувъзлови йони, както следва

$$\frac{dL_{out}(t)}{dt} = V_{m,MO} (k_{1Fe} y_{Fe,a} + k_{1Ni} y_{Ni,a}) e^{-bL_{in}(t)} \quad (16)$$

Интегрирането на това уравнение от 0 до  $t$  и от 0 до  $L_{out}(t)$  води до следния кинетичен закон:

$$L_{out}(t) = \frac{(k_{1Fe} y_{Fe,a} + k_{1Ni} y_{Ni,a})}{k_2} (L_{in}(t) - L_{in}(t=0)) \quad (17)$$

Съставът на външния слой може да бъде пресметнат чрез използване на нестационарни уравнения на транспорт на междувъзлови катиони:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{Fe}}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_{Fe}}{\partial x^2} + \frac{XF\vec{E}D_1}{RT} \frac{\partial y_{Fe}}{\partial x} \\ \frac{\partial y_{Cr}}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_{Cr}}{\partial x^2} + \frac{3F\vec{E}D_1}{RT} \frac{\partial y_{Cr}}{\partial x} \\ \frac{\partial y_{Ni}}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_{Ni}}{\partial x^2} + \frac{2F\vec{E}D_1}{RT} \frac{\partial y_{Ni}}{\partial x} \end{aligned} \quad (18)$$

Граничните условия на междуфазовата граница вътрешен / външен слой са идентични, което осигурява непрекъснатост на състава на оксида, докато граничните условия на междуфазовата граница външен слой/електролит имат вида

$$\begin{aligned}
y_{\text{Fe}}(L_{\text{out}}, t) &= \frac{k_{1\text{Fe}} y_{\text{Fe,a}} V_{\text{m,MO}}}{k_{3\text{Fe}}} \\
y_{\text{Cr}}(L_{\text{out}}, t) &= \frac{k_{1\text{Cr}} y_{\text{Cr,a}}}{k_{3\text{Cr}}} \quad (19) \\
y_{\text{Ni}}(L_{\text{out}}, t) &= \frac{k_{1\text{Ni}} y_{\text{Ni,a}} V_{\text{m,MO}}}{k_{3\text{Ni}}}
\end{aligned}$$

#### 4.5 Състав на преходния слой в металния субстрат

Друг важен принос на настоящия труд е предлагането на процедура за оценка на състава и дебелината на преходния слой в метала между границата сплав/вътрешен слой и обема на сплавта. Пренасянето на метални атоми от вътрешността на сплавта към границата на окисление се осъществява чрез нестационарна дифузия, като за простота е прието, че тя протича единствено по ваканционен механизъм:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial y_{\text{FeDL}}}{\partial t} &= D_{\text{FeDL}} \frac{\partial^2 y_{\text{FeDL}}}{\partial x^2} \\
\frac{\partial y_{\text{CrDL}}}{\partial t} &= D_{\text{CrDL}} \frac{\partial^2 y_{\text{CrDL}}}{\partial x^2} \quad (20) \\
\frac{\partial y_{\text{NiDL}}}{\partial t} &= D_{\text{NiDL}} \frac{\partial^2 y_{\text{NiDL}}}{\partial x^2}
\end{aligned}$$

Граничните условия се определят от концентрациите на компонентите на границата на окисление (граница на консумация)  $y_{i,a}$  и тези във вътрешността на сплавта (граница на генериране)  $y_{i,DL}$ :

$$\begin{aligned}
y_{\text{Fe}}(x, 0) &= y_{\text{Fe}}(0, t) = y_{\text{FeDL}} \\
y_{\text{Cr}}(x, 0) &= y_{\text{Cr}}(0, t) = y_{\text{CrDL}} \\
y_{\text{Ni}}(x, 0) &= y_{\text{Ni}}(0, t) = y_{\text{NiDL}} \quad (21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y_{\text{Fe}}(L_D, t) &= y_{\text{Fe,a}} \\
y_{\text{Cr}}(L_D, t) &= y_{\text{Cr,a}} \quad (22) \\
y_{\text{Ni}}(L_D, t) &= y_{\text{Ni,a}}
\end{aligned}$$

Дебелината на преходния слой  $L_D$  може да бъде или просто приета за приблизително равна на тази на вътрешния подслой, или третирана като разстоянието, изминато от атомите в този слой за определено време на окисление, така че оценката и може да се намери от аналитичното решение на нестационарното дифузионно уравнение в тънък слой:

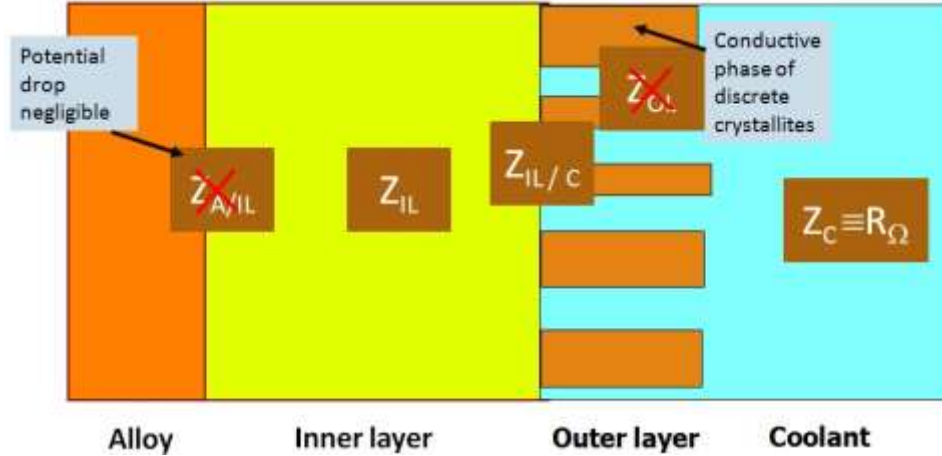
$$L_D = 2 \sqrt{\sum_i y_{iDL} D_{iDL} t} \quad (23)$$

#### 4.6 Електрохимичен импеданс на окидния филм

Основното предизвикателство пред всеки модел на електрохимичен процес е да даде възможност са извеждане на уравнения, които описват поведението на системата при променливотоков сигнал с малка амплитуда, т.е. да осигури количествено сравняване с in-situ данни, получени чрез електрохимична импедансна спектроскопия. Обобщената предавателна функция на системата сплав/оксид/електролит е сума от импедансните функции на оксида и на неговите граници с метала и електролита:

$$Z = Z_{A/IL} + Z_{IL} + Z_{IL/OL} + Z_{OL} + Z_{OL/EL} + Z_{EL} \quad (24)$$

Както е показано на Фигура 2, импедансът на границата сплав/филм се пренебрегва, тъй като падът на потенциала на тази граница не зависи от приложения или редокс потенциал. Също така, импедансът на външния, отложен слой може да се приеме за незначителен, тъй като той се състои от дискретни кристали на проводяща фаза (инверсен шпинелен оксид). Импедансът на електролита, от своя страна, се редуцира до омово съпротивление.



Фигура 2 Предварителна интерпретация на импедансната функция на системата сплав/оксид/електролит.

В резултат на тези допускания, предавателната функция се редуцира до опростения вид :

$$Z = R_{el} + Z_f + Z_{F/E} \quad (25)$$

Импедансната функция на границата вътрешен подслой / електролит се разглежда като импеданс на едностадия процес (паралелно свързване на съпротивление на пренос на товар и капацитет на двойния слой). От своя страна, импедансът на оксидния филм се представя като паралелно свързване на импеданса на електронните свойства на оксида и този на йонния транспорт през него:

$$Z = R_{el} + Z_f + Z_{F/E} = R_{el} + (Z_e^{-1} + Z_i^{-1})^{-1} + \frac{1}{R_{F/E}^{-1} + j\omega C_{F/E}} \quad (26)$$

Импедансът на електронните свойства на вътрешния слой се разглежда като неидеален капацитет на полупроводников слой, плътностите на донорните/акцепторни състояния в който зависят от редокс потенциала и рзстоянието във филма. От своя страна, импедансът на йонния транспорт се представя като паралелни свързани транспортни импеданси на катионните и анионни ваканции:

$$Z_e \approx \frac{p}{j\omega C} \ln \frac{1 + j\omega \rho_d \varepsilon \varepsilon_0 \exp(1/p)}{1 + j\omega \rho_d \varepsilon \varepsilon_0}$$

$$p = \frac{1}{2KL}, K = \frac{F\vec{E}}{RT}, L = L_{E=0} + \frac{1-\alpha}{\vec{E}} E, \rho_d = \frac{RT}{F^2 D_E} \frac{K_g}{K_c} \quad (27)$$

$$Z_i = R_t + (Z_{i,M}^{-1} + Z_{i,O}^{-1})^{-1}$$

$$Z_i = R_t + \frac{RT}{8F^2 \frac{F\vec{E}}{RT} D_o k_1 (1-\alpha) \left[ \frac{1}{k_2 \exp\left(2 \frac{F\vec{E}}{RT} L\right)} + \frac{RT}{2F\vec{E}D_o} \right] \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{j\omega(RT)^2}{(F\vec{E})^2 D_o}} \right]} \quad (28)$$

Така уравненията на електрохимичния импеданс са функция на скоростните константи на генериране и консумция на точкови дефекти  $k_g$  и  $k_c$ , дифузионните коефициенти на електронните и йонни дефекти  $D_e$  и  $D_i$ , интензитетът на електричното поле  $\vec{E}$  дебелината на филма  $L$  и коефициента прехода на окислителната реакция на границата сплав/оксид  $\alpha$ .

## 5 Изследване на чувствителността на модела към основните му параметри

### 5.1 Въведение

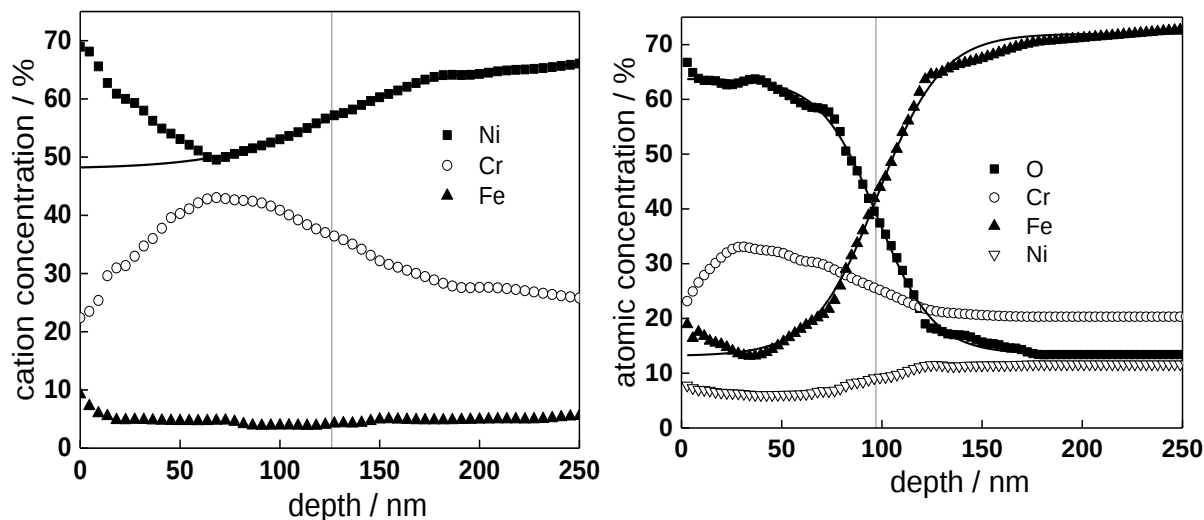
Целите на този раздел от дисертационния труд са следните:

- Валидиране и верифициране на предложената усъвършенствана версия на МСМ и по-специално механизма на растеж и на външния слой чрез количествено сравняване на уравненията на модела с експериментални профили на оксиди в дълбочина, получени чрез XPS.
- Провеждане на изследване на чувствителността на модела по отношение на ключовите параметри, влияещи върху кинетиката на растеж и еволюцията на състава на вътрешния и външния слой – скоростни константи на междофазовите граници, интензитет на електричното поле и коефициенти на дифузия на точкови дефекти.

Изследването на чувствителността се фокусира върху оценката на кинетичните и транспортни параметри на два типа оксиди – филм върху неръждаема стомана 304 в топлоносител на първи контур на PWR и филм върху никелова сплав 690 в симулиран електролит на процеп във втори контур на същия тип централи.

### 5.2 Експериментални детайли

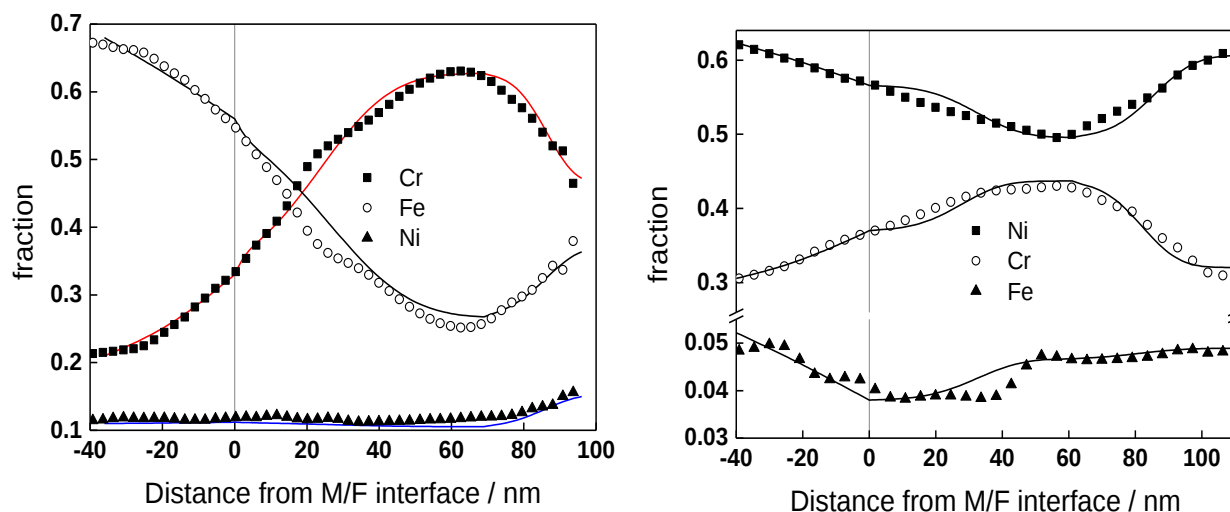
Експерименталните данни са взети от литературата [35,36], като са избрани образци от неръждаема стомана 304 и никелова сплав 690. Стоманата 304 е третирана за 2 ч при 0.25 V спрямо корозионния потенциал при 300°C в номинален топлоносител на първи контур на PWR, съдържащ 1500 wrpm В като  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 2.3 wrpm Li като LiOH). Никеловата сплав е третирана за 2 ч при 300 °C и 0.3 V спрямо стандартен водороден електрод в симулиран разтвор на процеп във вторн контур на PWR (0.15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0.04 M NaOH). И двата приложени потенциала отговарят на средата на пасивната зона за съответните материали. Профилите в дълбочина на получените оксидни филми, оценени чрез XPS, са представени на Фигура 3.



Фигура 3 (ляво) профил на състава на оксидния филм върху 304SS след пасивация за 2 ч при 0.25 V спрямо корозионния потенциал при  $300^{\circ}\text{C}$  в номинален PWR топлоносител с  $\text{pH}=6.8$ . (дясно) профил на състава на оксидния филм върху сплав 690 след 2 ч при 0.3 V SHE при  $300^{\circ}\text{C}$  в електролит, симулиращ процеп във втори контур на PWR. Точки-интерполирани експериментални стойности, плътни линии – сигмоидална регресия на профилите на O, Fe (ляво) и Ni (дясно). Вертикални линии – местоположение на границата сплав/оксид.

### 5.3 Резултати

Фигура 4 представя сравнение между експерименталните и симулирани профили на основните компоненти на оксидите върху двата материала, получени със стойностите на кинетичните и транспортни параметри, събрани в Таблица 1. Тези стойности са в добро съгласие с оценените за подобни материали в съпоставими условия от нас и други автори [3132].



Фигура 4 Експериментални (точки) и симулирани (плътни линии) профили на катионните компоненти на оксиди върху стомана 304 (ляво) и сплав 690 (дясно) в зависимост от разстоянието от границата сплав/оксид (вертикални линии).

Таблица 1 Кинетични и транспортни параметри на симулацията на профилите в дълбочина в оксидите върху стомана 304 и сплав 690, формирани в топлоносители на първи и втори контур на PWR.

| Paramètre                                            | AISI 304 | Alloy 690 |
|------------------------------------------------------|----------|-----------|
| $10^{12} k_{1Fe} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 2.9      | 11.2      |
| $10^{12} k_{1Ni} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 6.0      | 8.2       |
| $10^{11} k_2 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$     | 5.5      | 6.2       |
| $10^{12} k_{3Cr} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 3.5      | 1.9       |
| $10^{10} k_4 / \text{cm s}^{-1}$                     | 3.0      | 4.4       |
| $10^{10} k_{1Cr} / \text{cm s}^{-1}$                 | 1.1      | 4.1       |
| $10^{10} k_{3iFe} / \text{cm s}^{-1}$                | 2.2      | 4.2       |
| $10^{10} k_{3iCr} / \text{cm s}^{-1}$                | 4.0      | 6.0       |
| $10^{10} k_{3iNi} / \text{cm s}^{-1}$                | 2.1      | 3.5       |
| $10^{17} D_{Cr} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$         | 4.0      | 1.0       |
| $10^{17} D_O / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$            | 5.5      | 1.2       |
| $10^{17} D_i / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$            | 1.1      | 1.1       |
| $\vec{E} / \text{kV cm}^{-1}$                        | 50       | 50        |
| $\alpha_2$                                           | 0.03     | 0.05      |

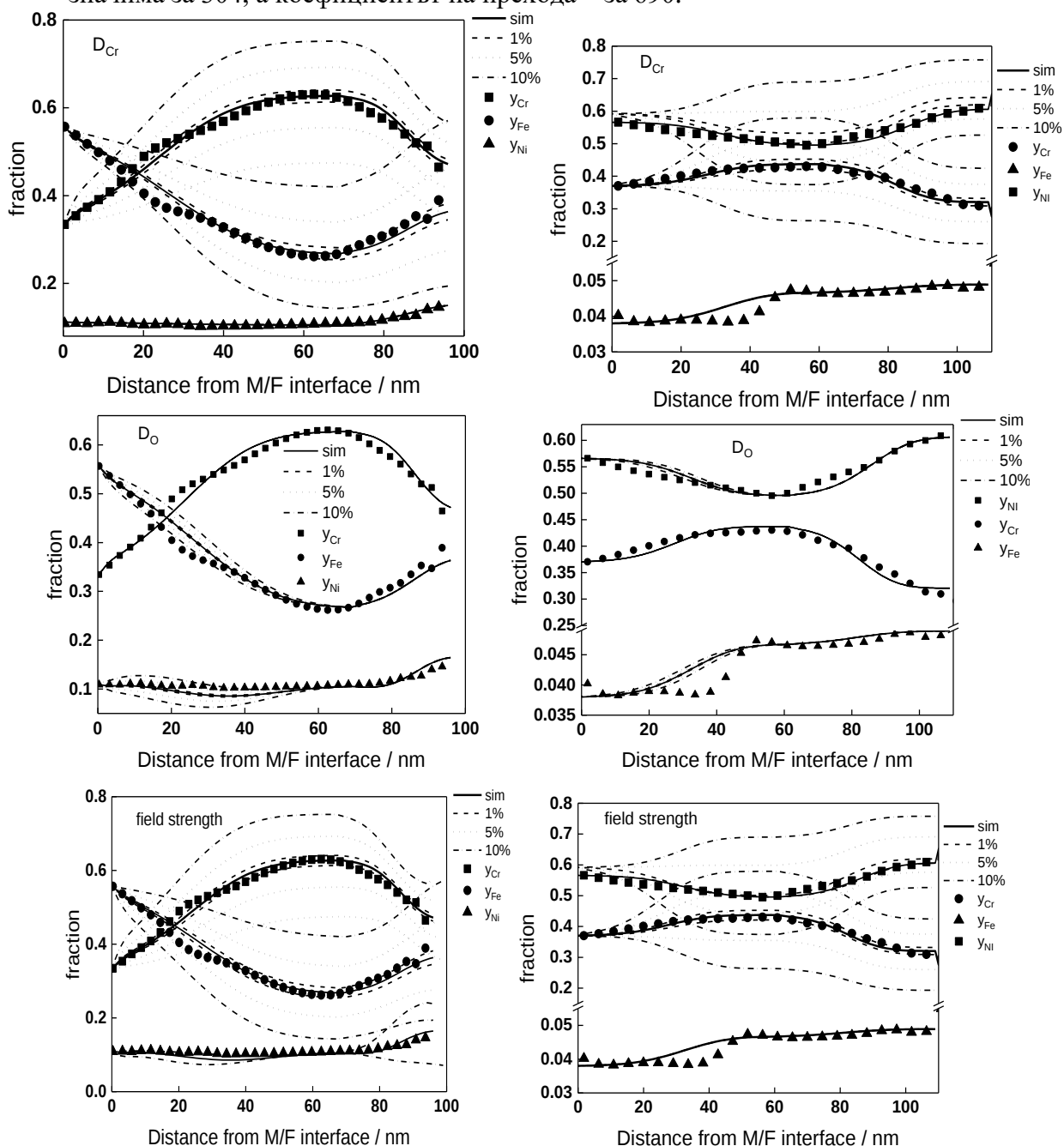
Тъй като настоящата процедура не използва нелинейна регресия по метода на най-малките квадрати, за оценка на доверителните интервали на ключовите параметри е проведено подробно изследване на чувствителност за двата профила в дълбочина, по аналогия с докладваното от някои от нас в предишни работи за конструктивни материали в топлоносители на ядрени реактори и суперкритична вода [14]. Подходът към задачата за чувствителност е чрез използване на вариация на индивидуалните кинетични и транспортни параметри с  $\pm 1, 5$  и 10%. Резултантните профили са представени на Фигура 5 - Фигура 7.

## 5.4 Дискусия

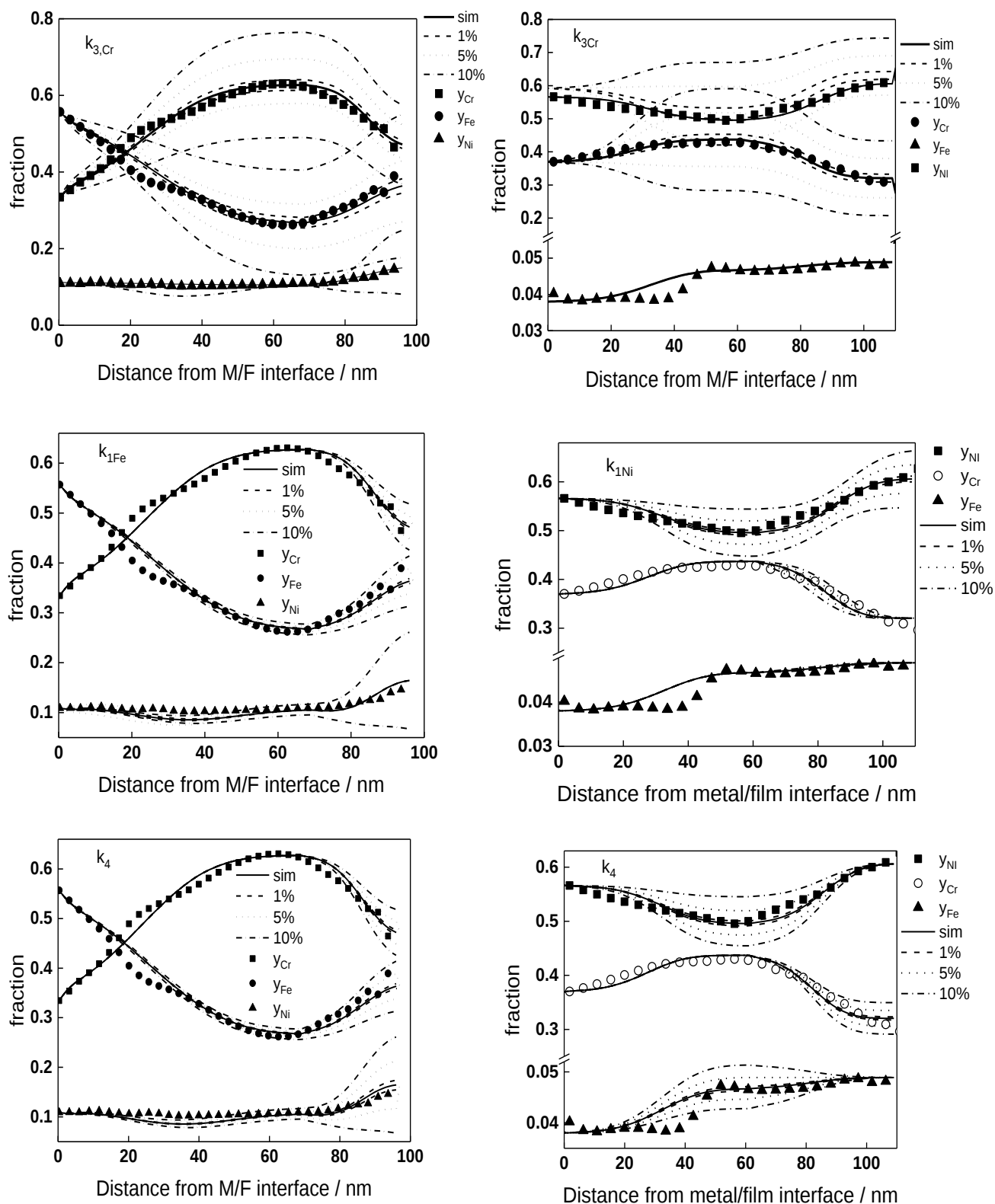
- Явно е, че един от ключовите параметри, по отношение на които моделът е най-чувствителен, е дифузионният коефициент на хрома по ваканционен механизъм – влиянието на неговата вариация е толкова значително, че 10% изменение на  $D_{Cr}$  води до нарастване/намаляване с около 0.15 на атомните части на Cr и Fe за оксида върху стомана 304, и на Cr и Ni за филма върху сплавта 690.
- Интензитетът на полето във вътрешния слой на оксида има подобно значимо влияние, като потвърждава втория постулат на модела, че пренасянето на точковите дефекти се дължи както на дифузия, така и на миграция, като приносят на двата механизма е съпоставим.
- Скоростната константа на реакцията на генериране на катионни вакансии на Cr ( $k_{3,Cr}$ ) на границата вътрешен слой/разтвор е третият ключов параметър, като чувствителността на модела по отношение на този параметър е сравнима с тази по отношение на  $D_{Cr}$ . Този факт показва, че скоростта на растежа на оксида на границата с електролита се лимитира както от транспорта, така и от реакцията на окисление на междофазовата граница.
- От друга страна, дифузионният коефициент на кислорода има значително по-слабо влияние върху профилите на Fe за неръждаемата стомана и Ni / Cr за сплавта 690 (вариацията с 10% на този параметър води до по-малко от 10% отклонение на профилите на основните компоненти на оксидите). Това означава, че пренасянето на кислород най-вероятно не е основният лимитиращ етап на растежа на оксида.
- Параметрите  $k_{1,Fe}$  (за стомана 304) и  $k_{1,Ni}$  (за сплавта 690) които отразяват скоростта на генериране на междувъзлови катиони на границата сплав/вътрешен слой имат

междинно влияние върху профилите, което е все пак значимо (вариацията с 10% на този параметър води до около 10% отклонение на основно в областта на външния слой). Този факт подкрепя хипотезата, че скоростоопределящият етап на растежа на външния слой е реакцията на генериране на междувъзлови катиони.

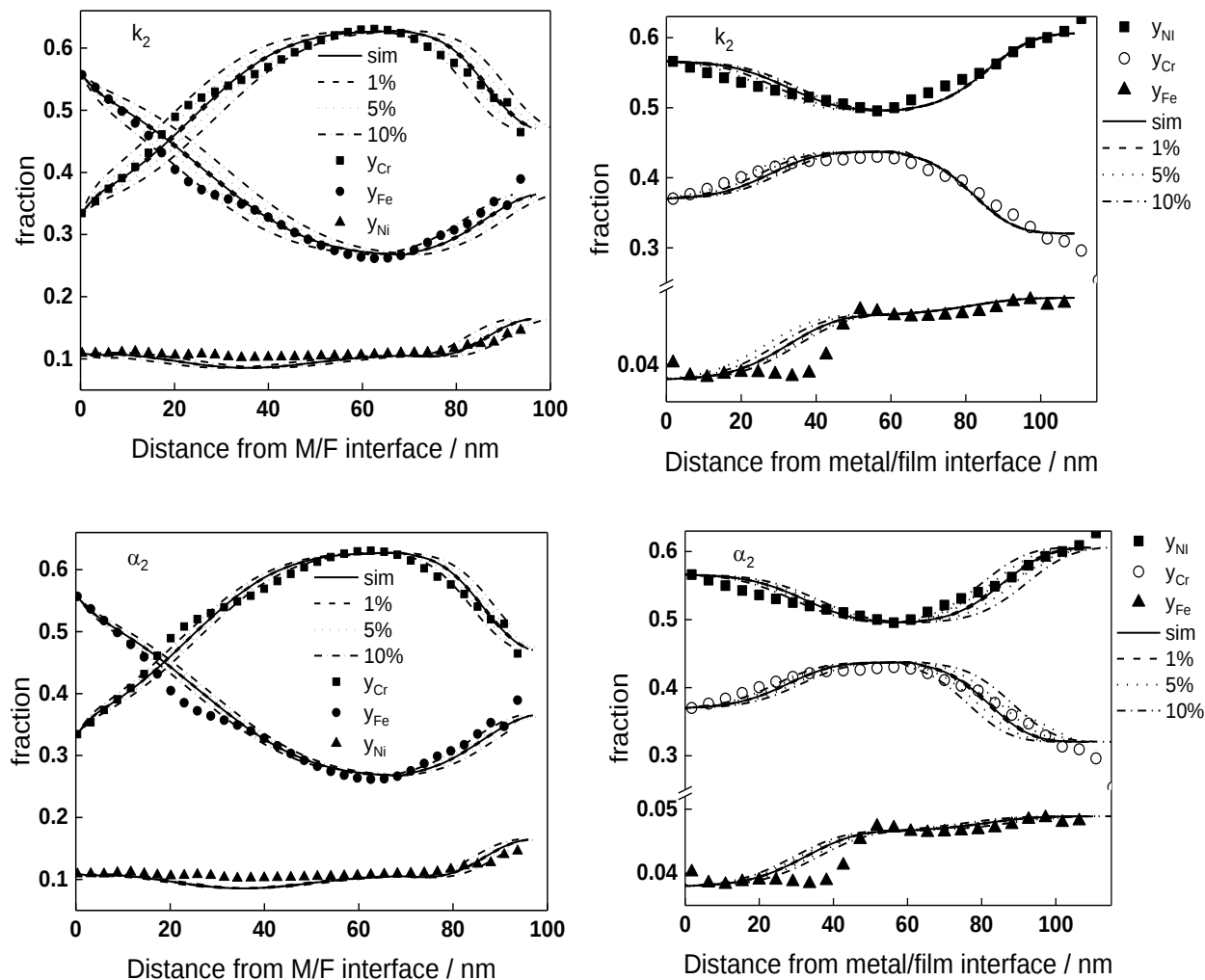
- Съставът на външния слой, а така също на границата вътрешен слой/електролит, се влияят от константата на инкорпориране на кислород чрез консумация на неговите ваканции  $k_4$ , като се наблюдава също известно влияние върху профила на Ni във вътрешния слой на сплавта 690.
- Що се отнася до параметрите, свързани с реакцията на окисление на границата сплав/оксид.  $k_2$  и  $\alpha_2$  имат сравнително слабо влияние, като скоростната константа е по-значима за 304, а коефициентът на прехода – за 690.



Фигура 5 Чувствителност на модела по отношение на коефициента на дифузия на хром (горе), на кислород (в средата) и интензитета на електричното поле във вътрешния слой(долу) Лява колона - стомана 304, дясна колона - сплав 690.



Фигура 6 Чувствителност на модела по отношение на скоростните константи: на генериране на хромени катионни ваканции (горе), на междувъзлови катионни на основния елемент на границата сплав/оксид и на инкорпориране на кислород във вътрешния слой (долу). Лява колона - стомана 304, дясна колона - сплав 690.



Фигура 7 Чувствителност на модела по отношение на скоростната константа (горе) и коефициента на прехода (долу) на реакцията на растеж на вътрешния подслой. Лява колона - стомана 304, дясна колона - сплав 690.

## 6 Влияние на разтворения сулфат и водород върху оксидни филми на неръждаема стомана

### 6.1 Въведение

Изследванията в този раздел целят количествено интерпретиране на влиянието на сулфатните йони и разтворения в топлоносителя водород върху състава, електричните и електрохимични свойства на оксиди върху неръждаема стомана 316L(NG) в чиста вода (основа на нормалния воднохимичен режим в реактори BWR) при висока температура. Акцентирано е върху следните три пункта:

- In-situ характеризиране чрез електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) на електричните и електрохимични свойства на оксиди върху неръждаема стомана 316L(NG) в симулирани условия на корозионни пукнатини (10 ppm разтворен сулфат като  $H_2SO_4$  и атмосфера от  $N_2 + 0.01\%$  или  $0.5\% H_2$ )
- Ex-situ характеризиране чрез Auger електронна спектроскопия (AES) на профилите на основните компоненти в дълбочина за оценка на дебелината и състава на оксидния филм.

- Конкретно изпитване на способността на усъвършенствания вариант на МСМ да интерпретира количествено влиянието на сулфата и водорода върху оксидните филми чрез оценка на параметрите на растеж и разтваряне въз основа на количествено сравняване на предвижданията на модела с комбинация от in-situ EIS и ex-situ AES експериментални данни.
- Потенциалните корелации между състава, електрохимичните и електрични свойства на оксидите, формирани в отсъствие и присъствие на сулфат и разтворен водород, ще бъдат използвани като индикатори за податливостта на материала към корозионно напукване под напрежение.

## 6.2 Експериментални методи

Образците престояваха 24 h в статичен автоклав, покрит с титан, в симулирани условия на корозионни пукнатини в реактори тип BWR при 273 °C. Обезкислородяването на разтворите бе осъществено с продухване с N<sub>2</sub> (99.999%) съдържащ 0, 0.01 и 0.5% H<sub>2</sub>. Потенциалите са измервани спрямо балансиран с външно налягане 0.01 M KCl / AgCl / Ag сравнителен електрод и преизчислени спрямо стандартния водороден електрод (SHE). За дефиниране на воднохимичния режим в корозионни пукнатини бяха извършени пресмятания на обогатяването на сулфатните йони и концентрацията на разтворения водород. Резултатите показваха, че факторът на обогатяване на върха на пукнатината е около 100, като максималната стойност достига до над 300. Поради това към разтворите бяха добавяни 10 ppm сулфатни йони като H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, което отговаря на 30 ppb в питателната вода на BWR.

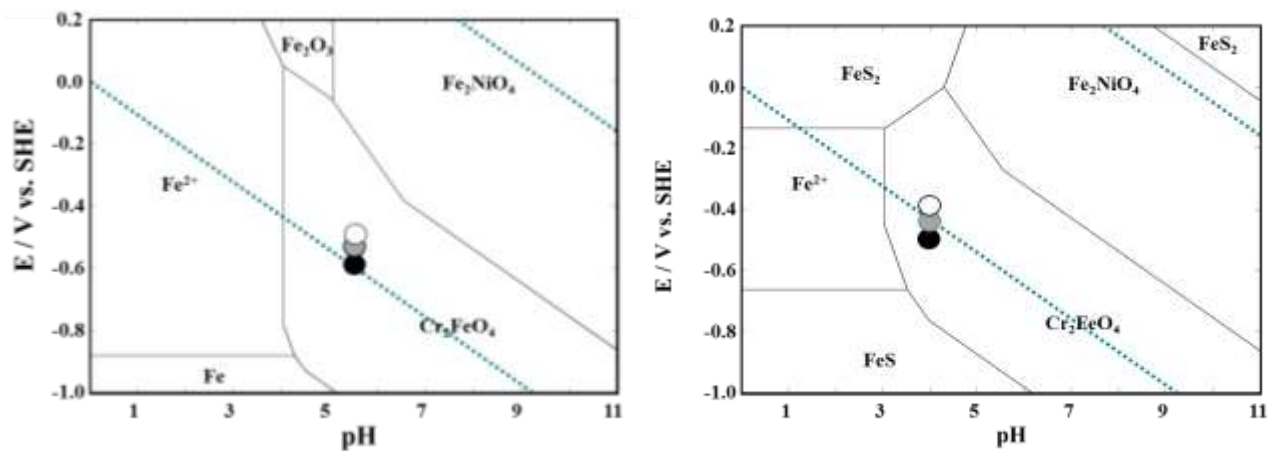
Импедансните спектри бяха снемани в режим на тънък слой с т.нар. електрохимично устройство с контролирано разстояние между електродите (controlled-distance electrochemistry, CDE) [38] в галваностатичен режим на нулев прав ток, честотен интервал 30 kHz до 1 mHz с амплитуда на тока 5 µA, което отговаря на променливотоково напрежение ±30 mV. Нелинейната регресия на импедансните данни по отношение на предавателната функция на МСМ е осъществено на платформа Originlab Origin Pro.

AES спектрите бяха измерени с Auger Perkin Elmer PHI 610 базово налягане < 2.67 · 10<sup>-7</sup> Pa, енергия на първичните електрони 5 keV и ток на снопа 100 pA върху повърхност от около 1 mm<sup>2</sup>. Ъгълът на падане на електронния сноп на Ag<sup>+</sup> бе 30°. Профилите в дълбочина бяха измервани след разпрашаване с Ag<sup>+</sup> (3 keV / 2.5 µA върху площ 16 mm<sup>2</sup> със скорост 4.5 nm/min, оценена с образец Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ta.

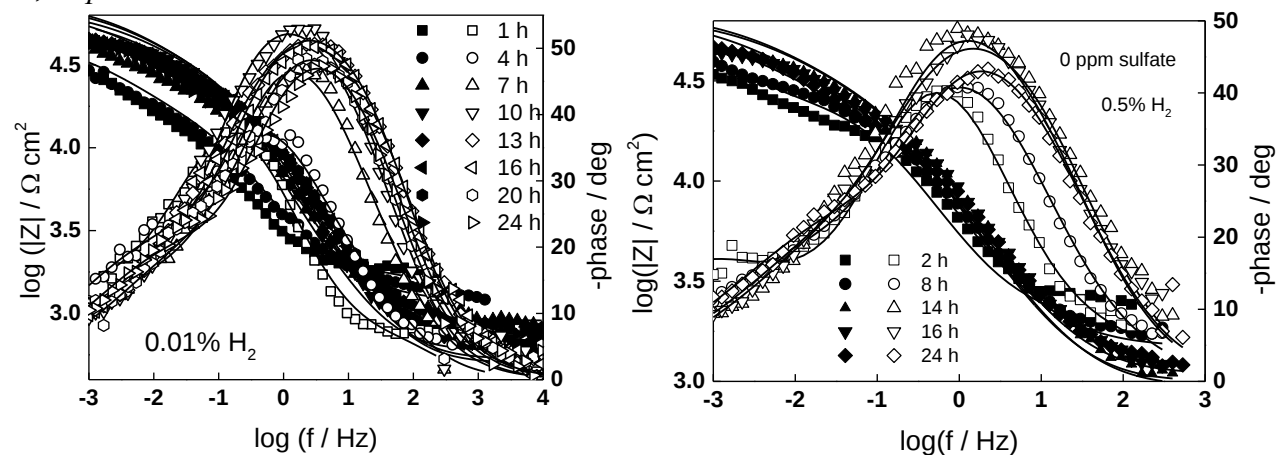
## 6.3 Резултати

На Фигура 8 са представени корозионните потенциали на изучения материал при 273 °C в симулиран BWR топлоносител с и без добавка на 10 ppm de сулфатни йони, продухван с N<sub>2</sub> съдържащ 0, 0.01% и 0.5% H<sub>2</sub>, върху съответните E - pH диаграми. Сравнението между диаграмите показва, че корозионните потенциали се влияят значително от съдържанието на разтворен водород, докато ефектите на сулфатните йони и/или pH на разтвора (5.6 без и 4.1 с добавка на сулфат при температурата на измерване) са по-скоро с второстепенно значение.

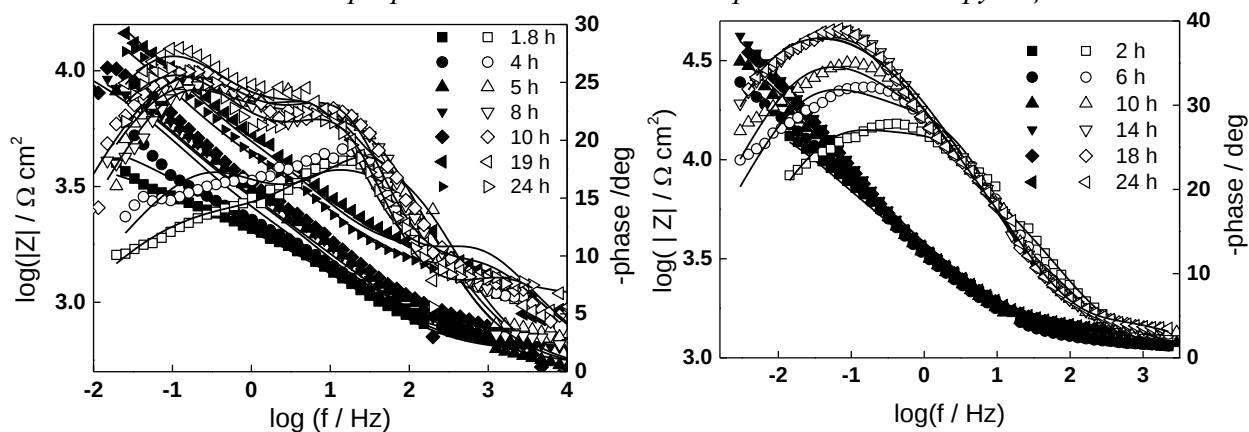
Измерването на импедансните спектри бе започнато веднага след достигане на температурата на експеримента (273 °C) и продължаваше 24 h. Най-общо, импедансните спектри стават практически независими от времето след този период, което показва, че се достига стационарно състояние. Импедансните спектри, измерени върху 316L (NG) при различни времена на престой са показани на Фигура 9 - Фигура 10 в BWR топлоносител с и без добавка на сулфатни йони, продухван с с N<sub>2</sub> + 0.01% H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> + 0.5% H<sub>2</sub>.



Фигура 8 Смесен потенциал на неръждаема стомана 316L(NG) като функция на pH при 273 °C след 24 h престой в симулиран разтвор на корозионна пукнатина без (ляво) и с (дясно) добавяне на 10 прт сулфат като  $H_2SO_4$ . Отворени символи – 0%  $H_2$ , сиви символи – 0.01 %  $H_2$ , черни символи – 0.5%  $H_2$ .

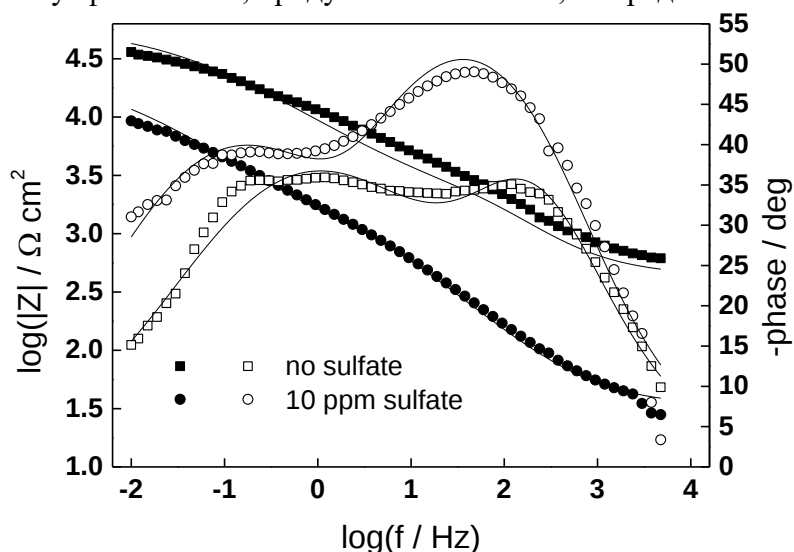


Фигура 9 Импедансни спектри като функция на времето на престой при 273 °C в чиста вода, продухвана с  $N_2 + 0,01\%$  (ляво) и 0,5%  $H_2$  (дясно). Затворени символи – големина на импеданса, отворени символи – фазово отместване. Точки – експериментални данни, плътни линии – нелинейна регресия по отношение на предавателната функция на MCM.



Фигура 10 Импедансни спектри като функция на времето на престой при 273 °C в чиста вода с 10 прт  $H_2SO_4$ , продухвана с  $N_2 + 0,01\%$  (ляво) и 0,5%  $H_2$  (дясно). Затворени символи – големина на импеданса, отворени символи – фазово отместване. Точки – експериментални данни, плътни линии – нелинейна регресия по отношение на предавателната функция на MCM.

За сравнение, импедансните спектри измерени след 24 h в BWR топлоносител с и без добавка на 10 ppm сулфатни йони, продухван с чист азот, са представени на Фигура 11.



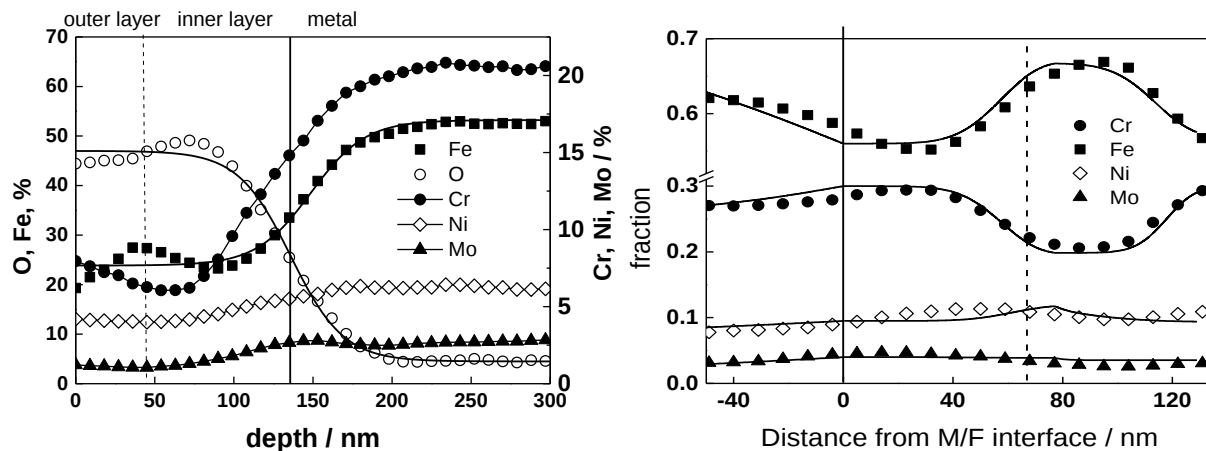
Фигура 11 Импедансни спектри като функция на времето на престой при 273 ° C в чиста вода с и без 10 ppm  $H_2SO_4$ , продухвана с  $N_2$ . Затворени символи – големина на импеданса, отворени символи – фазово отместване. Точки – експериментални данни, плътни линии – нелинейна регресия по отношение на предавателната функция на МСМ.

По аналогия с предварително публикувани от някои от нас резултати [39,40], импедансните спектри се описват с две времекопстанти: една високочестотна при 1-10 Hz и друга нискочестотна (при  $< 0.05$  Hz). Времекопстантата при високи честоти може да се свърже с комбинацията от релаксационните процеси, дължащи се на електронните свойства на полупроводниковия оксиден слой и преноса на товар на границата филм / разтвор (в случая, при който оксидният слой е проводник) [41-43]. Времекопстантата при ниски честоти се описва добре с транспортен импеданс в слой с крайна дебелина и е свързана с процесите на пренасяне на точкови дефекти (междувъзлови катиони и ваканции) през вътрешния подслой на оксида. Важно е да се отбележи, че големината на импеданса при честота, клоняща към 0, е значително по-малка за спектрите, измерени в присъствие на сулфатни йони, независимо от присъствието или отсъствието на разтворен водород.

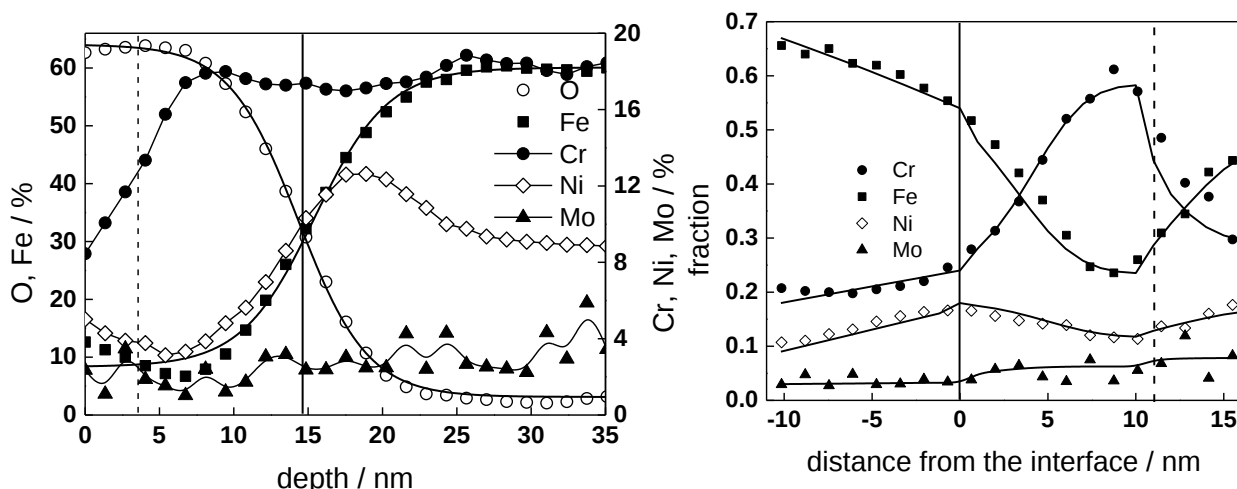
### 6.3.1 Analyse des couches par spectroscopie Auger

Съставът на оксидните филми, формирани върху 316L (NG) в специфичните експериментални условия са представени на Фигура 12 (0 ppm сулфатни йони,  $N_2 + 0.5\% H_2$ ), Фигура 13 (10 ppm сулфатни йони,  $N_2 + 0.5\% H_2$ ), Фигура 14 (0 ppm сулфатни йони,  $N_2$ ) и Фигура 15 (10 ppm сулфатни йони,  $N_2$ ). Левите графики показват профилите в дълбочина на атомните концентрации на s de Fe, O, Cr, Ni et Mo.

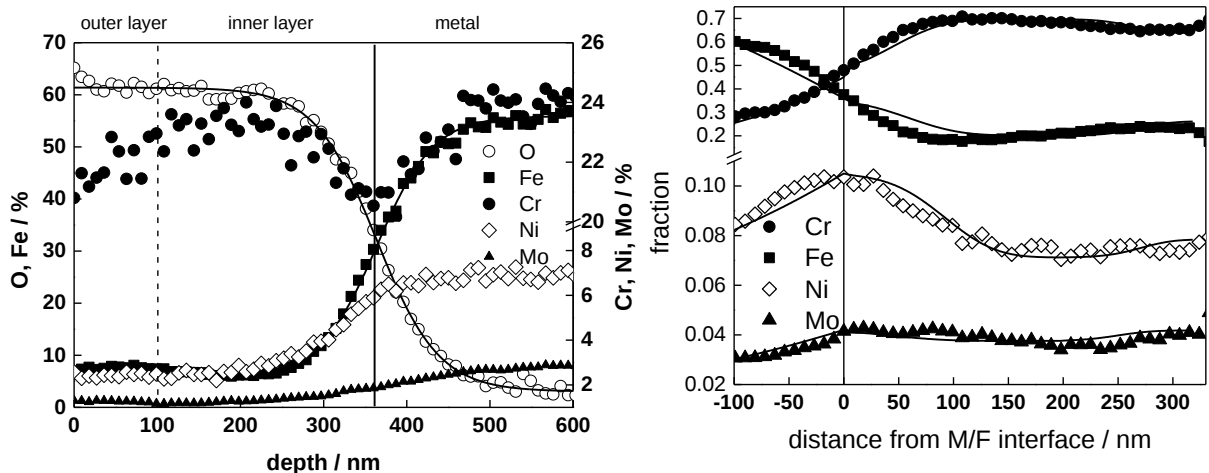
Местоположението на границата метал/оксид е оценено чрез усредняването на резултатите от сигмоидална регресия на профилите на Fe и O, разликата между които е обикновено 10%. Графиките вдясно показват профилите на атомните части на катионните компоненти като функция на разстоянието от границата сплав / оксид. Този тип представяне дава възможност за по-добро сравнение между предвижданията на модела и експерименталните резултати [15].



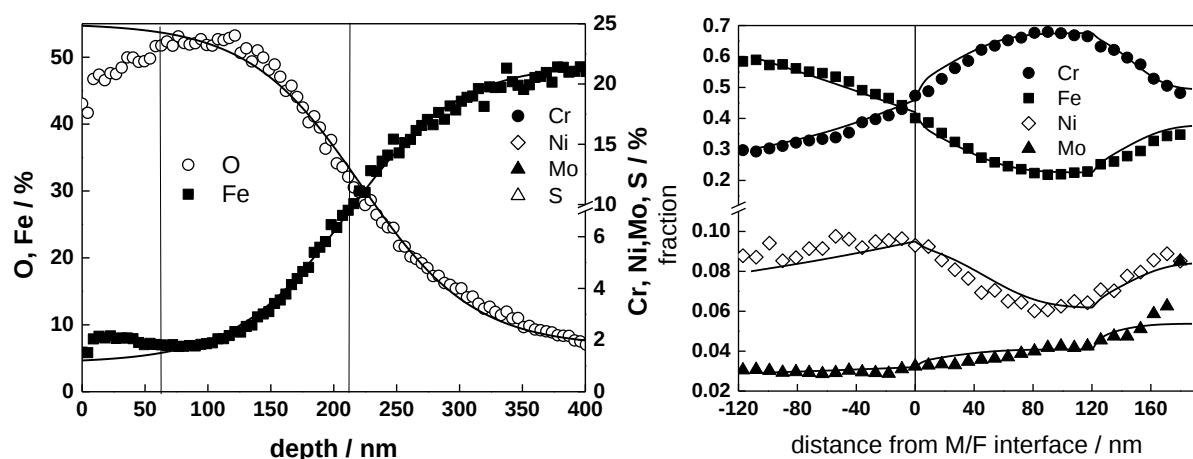
Фигура 12 (ляво) Профили в дълбочина на атомните концентрации на основните компоненти на оксида върху 316L (NG) формиран за 48 ч при 273 ° C в чист BWR топлоносител, продухван с  $N_2 + 0.5\% H_2$ . Линиите показват сигмоидални регресии на профилите на O и Fe за оценка на местоположението на границата сплав/оксид (вертикална линия) ; (дясно ) атомни части на катионните компоненти като функция на разстоянието от границата сплав/оксид (линии – предвиждания на модела).



Фигура 13 Профили в дълбочина на атомните концентрации на основните компоненти на оксида върху 316L (NG) формиран за 48 ч при 273 ° C в BWR топлоносител + 10 ppm  $H_2SO_4$ , продухван с  $N_2 + 0.5\% H_2$ . Линиите показват сигмоидални регресии на профилите на O и Fe за оценка на местоположението на границата сплав/оксид (вертикална линия) ; (дясно ) атомни части на катионните компоненти като функция на разстоянието от границата сплав/оксид (линии – предвиждания на модела).



Фигура 14 Профили в дълбочина на атомните концентрации на основните компоненти на оксида върху 316L (NG) формиран за 48 ч при 273 ° C в чист BWR топлоносител, продухван с N<sub>2</sub>. Линиите показват сигмоидални регресии на профилите на O и Fe за оценка на местоположението на границата сплав/оксид (вертикална линия) ; (дясно ) атомни части на катионните компоненти като функция на разстоянието от границата сплав/оксид (линии – предвиждания на модела).



Фигура 15 Профили в дълбочина на атомните концентрации на основните компоненти на оксида върху 316L (NG) формиран за 48 ч при 273 ° C в BWR топлоносител + 10 ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, продухван с N<sub>2</sub>. Линиите показват сигмоидални регресии на профилите на O и Fe за оценка на местоположението на границата сплав/оксид (вертикална линия) ; (дясно ) атомни части на катионните компоненти като функция на разстоянието от границата сплав/оксид (линии – предвиждания на модела).

Усреднените стойности на дебелините на слоевете, оценени чрез сигмоидална регресия, са събрани в Таблица 2. Добавянето на сулфатни йони и/или рН води до намаляване на дебелината на филма с около 40%, но влиянието на разтворения водород е значително по-голямо – при наличие 0,5% H<sub>2</sub> в газовата фаза дебелината на слоя намалява с 60% в чиста вода и с 90% в присъствие на сулфатни йони. Сравнението между намаляването на дебелината на филма и неговите защитни свойства, които могат да бъдат оценени от големината на импеданса при честоти, клонящи към 0, показва, че независимо от редуцията на оксида с 90%, защитните му свойства намаляват с около 50%.

Таблица 2 Усреднени дебелини на слоевете като функция на водно-химичните режими.

| Водно-химичен режим                                                          | Дебелина на оксида / nm |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| чиста вода, N <sub>2</sub>                                                   | 360                     |
| чиста вода, N <sub>2</sub> + 0.5% H <sub>2</sub>                             | 140                     |
| 10 ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>                       | 220                     |
| 10 ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> + 0.5% H <sub>2</sub> | 14                      |

Що се отнася до състава на оксидните филми в дълбочина, слоевете, формирани в BWR топлоносител с и без сулфатни йони могат да се разглеждат като дуплексни, с вътрешен слой обогатен в известна степен с Cr и външен слой, съставен предимно от оксид на Fe и Ni. За отбелязване е, че обогатяването с Cr на оксида, формиран в присъствие на сулфатни йони 0.5% de H<sub>2</sub> е около 60%, докато филмите, формирани в отсъствие на сулфат, показват само незначително обогатяване. Може да се очаква, че вътрешен слой, обогатен значително с Cr, притежава по-голяма защитна способност, което може да обясни сравнително по-слабото намляване на защитната способност в сравнение с това на дебелината на филма.

## 6.4 Дискусия

В този раздел ще бъде направен опит за рационализиране на експерименталните резултати чрез използване на усъвършенствания модел на смесена проводимост за оксидни филми върху конструктивни материали във високотемпературни електролити, описан в предходните глави. Количественото сравняване на експерименталните данни с предвижданията на модела е направено на две нива: електрохимични импедансни спектри и профили на състава на оксида в дълбочина, с цел получаване на по-достоверни оценки на кинетичните и транспортни параметри.

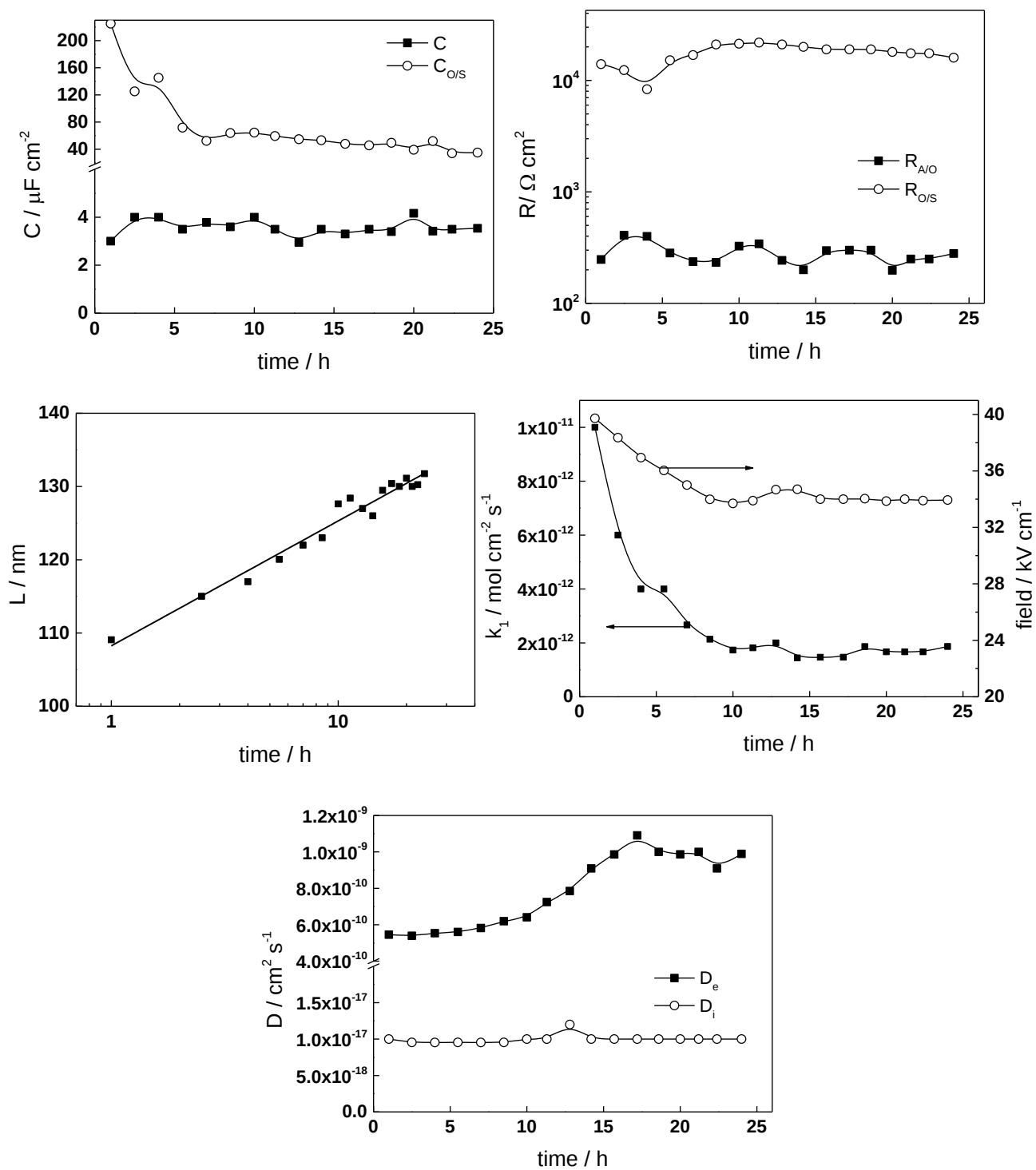
Като първи етап, импедансните спектри на 316L (NG) в изследваните условия са подложени на нелинейна регресия съгласно уравненията на предавателната функция, предложена в рамките на модела (уравнения (26)-(28)), в резултат на което са оценени кинетичните параметри в зависимост от времето на окисление в съответните електролити. Стойностите на диелектричната константа на оксида ( $\epsilon = 25$ ) и частта от потенциала, консумирана на границата вътрешен подслой / електролит ( $\alpha = 0.8$ ) се поддържат постоянни с оглед намаляване на броя на свободните параметри на регресионния анализ [41-43]. Резултатите от регресията са илюстрирани на Фигура 9 - Фигура 11 с непрекъснати линии и потвърждават способността на модела да възпроизведе както големината, така и честотното разпределение на импеданса във всички изследвани условия.

Зависимостите на кинетичните и транспортни параметри, оценени чрез тази процедура, като функция на времето на окисление в съответния електролит са представени на Фигура 16 - Фигура 19.

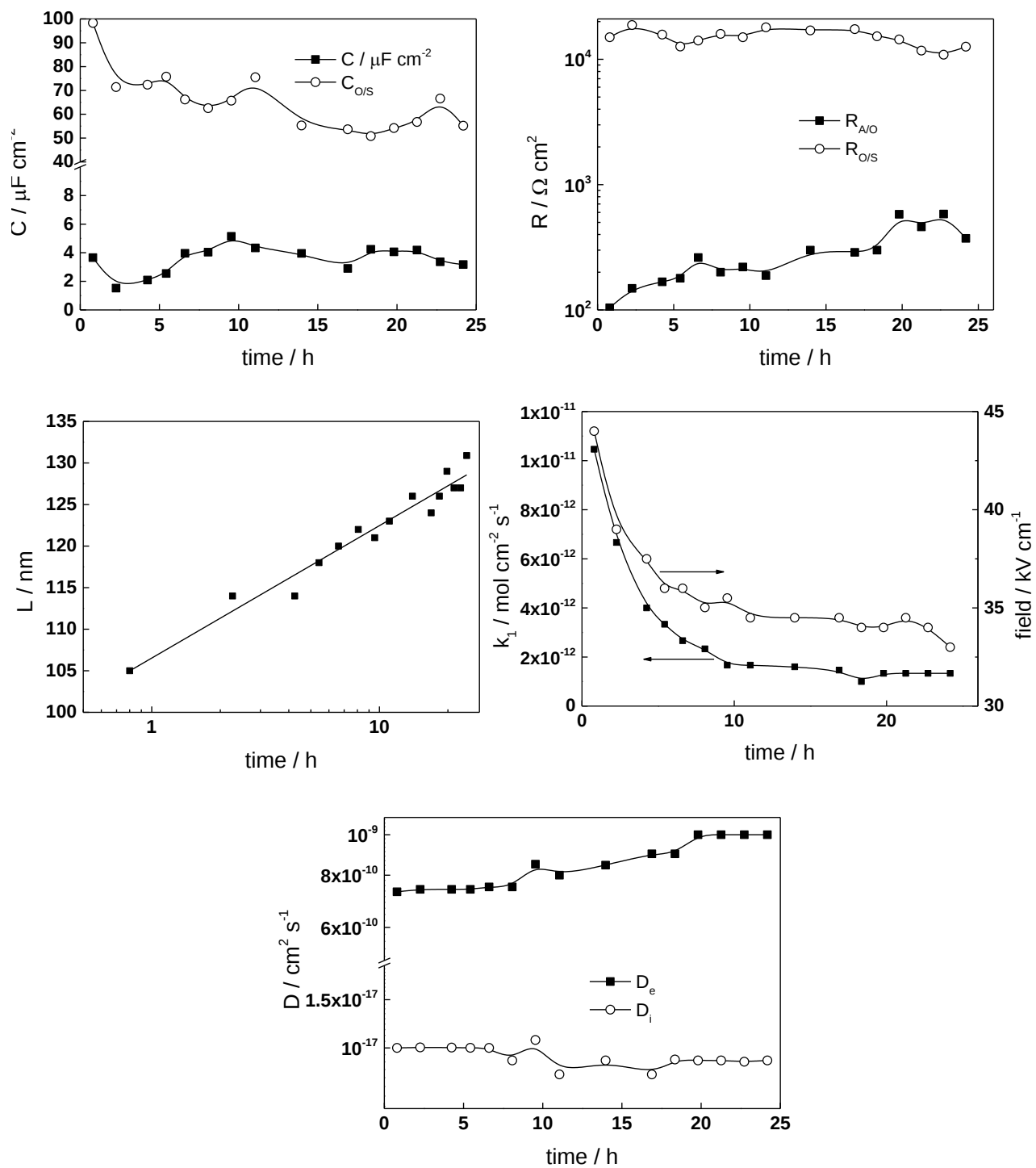
Впоследствие бяха получени оценки на скоростните константи на индивидуалните компоненти на оксида на границата сплав/филм чрез количествено сравняване на експерименталните Auger профили в дълбочина с решенията на уравненията за растежа и състава на вътрешния и външния слой на оксида, изведени по-горе (уравнения (11) - (19).

Оценките на скоростната константа  $k_1$ , получени въз основа на регресията на модела по отношение на импедансните спектри, бяха използвани за въвеждане на следното ограничение:

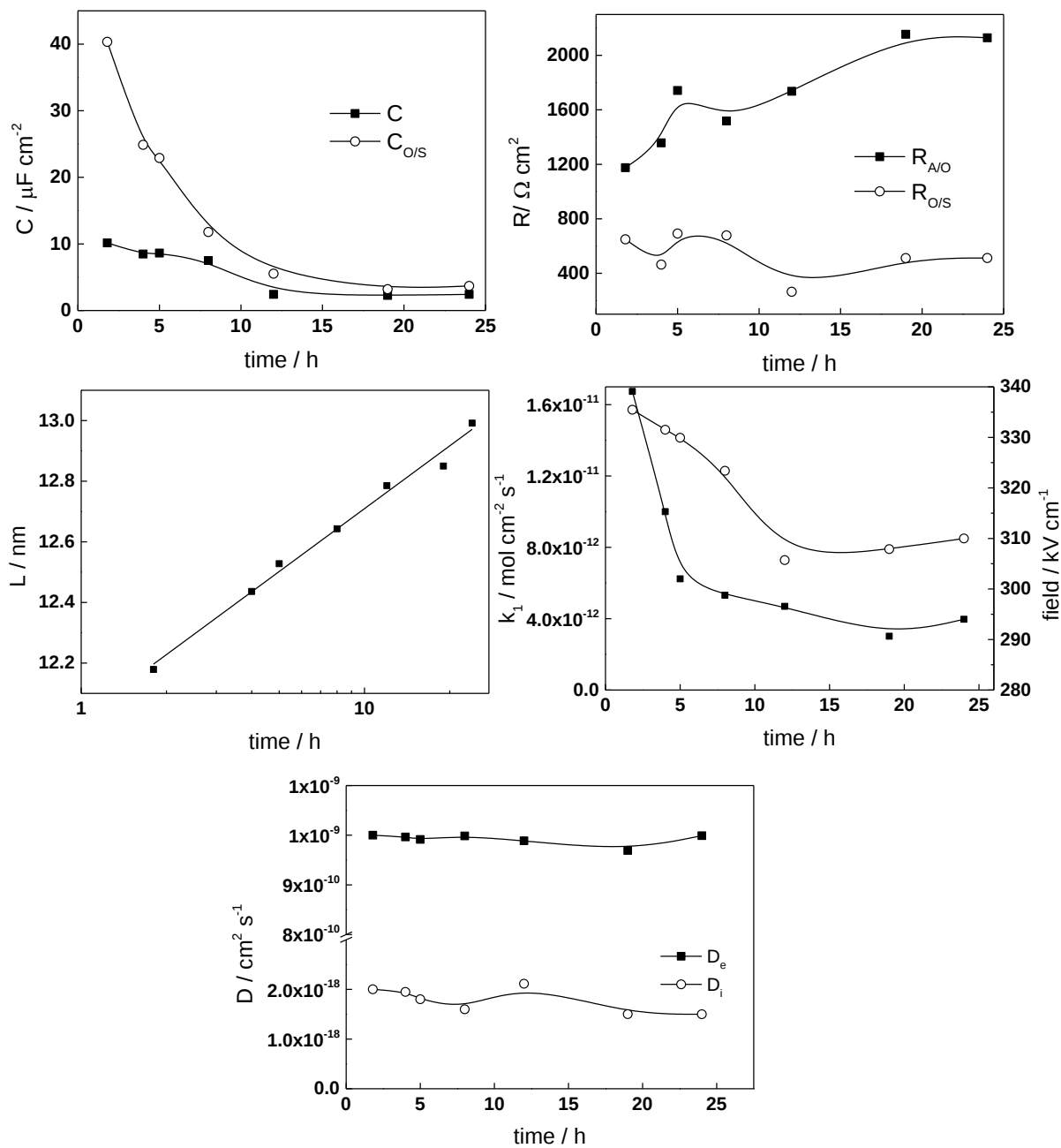
$$k_1 = k_{1,Cr} y_{Cr,a} + k_{1,Ni} y_{Ni,a} + k_{1,Fe} y_{Fe,a} + k_{1,Mo} y_{Mo,a} \quad (29)$$



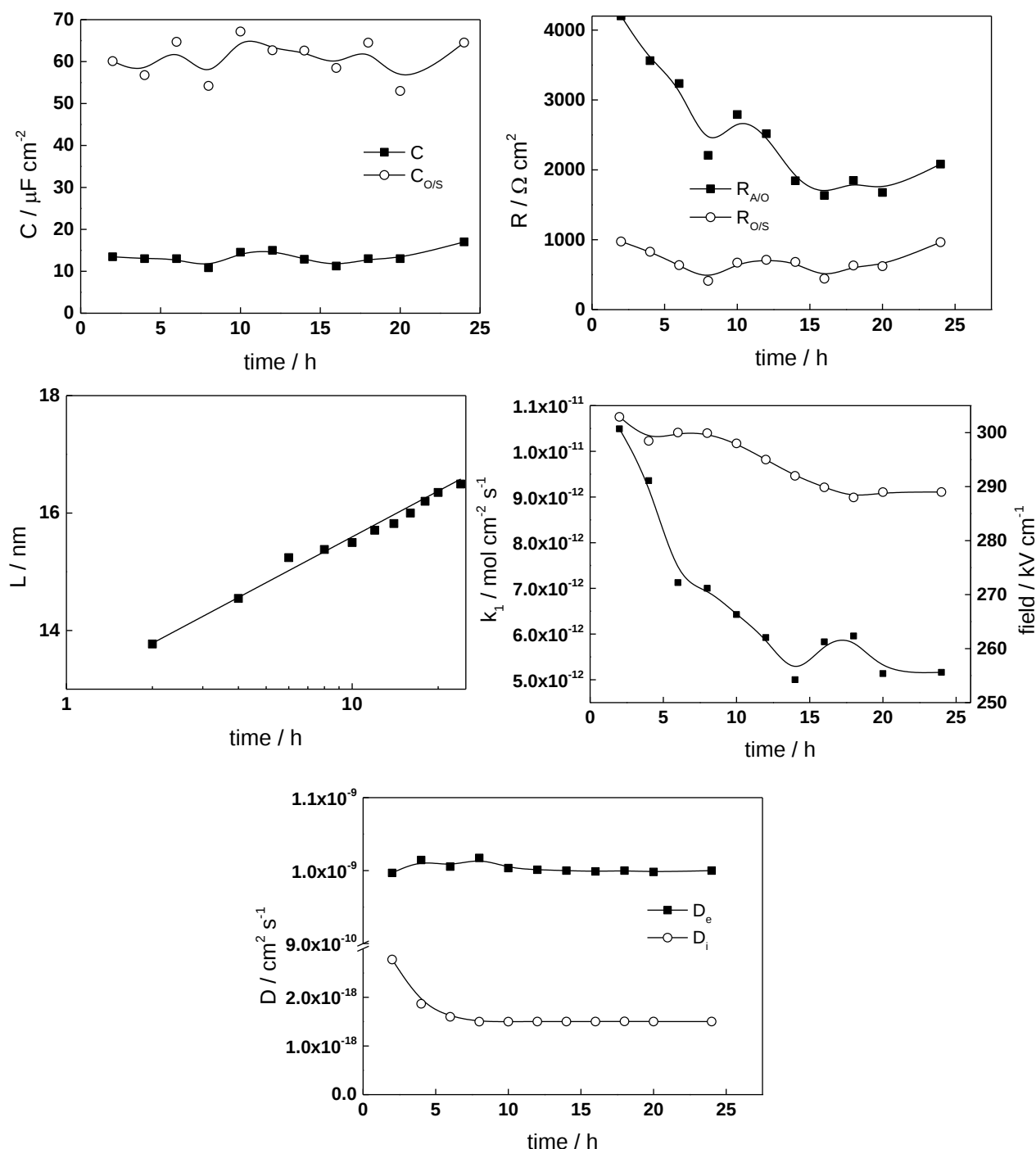
Фигура 16 Зависимост на основните кинетични и транспортни параметри от времето на окисление на AISI 316L (NG) в чиста вода, продухвана с  $N_2 + 0.01\% H_2$  при  $273^\circ C$ .



Фигура 17 Зависимост на основните кинетични и транспортни параметри от времето на окисление на AISI 316L (NG) в чиста вода, продухвана с  $\text{N}_2 + 0.5\% \text{H}_2$ .



Фигура 18 Зависимост на основните кинетични и транспортни параметри от времето на окисление на AISI 316L (NG) в 10ppm  $H_2SO_4$ , продухвана с  $N_2 + 0.01\% H_2$ .



Фигура 19 Зависимост на основните кинетични и транспортни параметри от времето на окисление на AISI 316L (NG) в 10ppm  $H_2SO_4$ , продухвана с  $N_2 + 0.5\% H_2$ .

Дифузионният коефициент на йонните дефекти, оценен от импедансните спектри, се приема за равен на този на кислородните ваканции, а стойностите на интензитета на електричното поле са взети от регресията на импедансните данни и поддържани постоянни при симулациите на профилите в дълбочина. Симулираните профили на основните катионни компоненти на оксида са представени с непрекъснати линии на Фигура 12 - Фигура 15 и показват добро съгласие с експерименталните данни. Кинетичните и транспортни параметри след 24 ч

окисление, оценени въз основа на импедансните спектри и Auger профилите в дълбочина, са представени в Таблица 3 в зависимост от водно-химичния режим на окисление.

Таблица 3 Кинетични и транспортни параметри след 24 ч окисление в зависимост от водно-химичния режим.

| Параметър                                            | чиста вода,<br>N <sub>2</sub> | чиста вода,<br>N <sub>2</sub> +0.5%H <sub>2</sub> | 10 ppm<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> | 10 ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>N <sub>2</sub> +0.5%H <sub>2</sub> |
|------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $10^{12} k_{1Fe} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 4.0                           | 2.2                                               | 4.8                                                       | 4.0                                                                           |
| $10^{12} k_{1Ni} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 0.50                          | 0.50                                              | 0.50                                                      | 0.25                                                                          |
| $10^{12} k_{1Mo} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 3.0                           | 3.3                                               | 4.0                                                       | 2.0                                                                           |
| $10^{12} k_2 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$     | 4.0                           | 2.0                                               | 4.0                                                       | 2.0                                                                           |
| $10^{14} k_{3Cr} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 1.3                           | 0.77                                              | 0.55                                                      | 0.20                                                                          |
| $10^9 k_4 / \text{cm s}^{-1}$                        | 1.0                           | 1.0                                               | 1.0                                                       | 1.0                                                                           |
| $10^9 k_{1Cr} / \text{cm s}^{-1}$                    | 1.1                           | 1.1                                               | 1.1                                                       | 1.1                                                                           |
| $10^{10} k_{3iFe} / \text{cm s}^{-1}$                | 10                            | 1.5                                               | 6.5                                                       | 8.0                                                                           |
| $10^{10} k_{3iCr} / \text{cm s}^{-1}$                | 12                            | 7.5                                               | 15                                                        | 22                                                                            |
| $10^{10} k_{3iNi} / \text{cm s}^{-1}$                | 3.3                           | 2.0                                               | 2.8                                                       | 1.0                                                                           |
| $10^{10} k_{3iMo} / \text{cm s}^{-1}$                | 35                            | 40                                                | 32                                                        | 1.5                                                                           |
| $10^{17} D_O / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$            | 2.6                           | 1.0                                               | 1.4                                                       | 0.20                                                                          |
| $10^{17} D_{Cr} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$         | 2.5                           | 0.9                                               | 1.1                                                       | 0.18                                                                          |
| $10^{17} D_i / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$            | 1.0                           | 3.0                                               | 0.8                                                       | 0.20                                                                          |

Въз основа на оценките на кинетичните и транспортни параметри могат да се направят следните изводи:

- Параметрите на редокс реакцията на границата вътрешен слой/електролит ( $R_{O/S}$  и  $C_{O/S}$ ), съпротивлението на пренос на товар на границата сплав/оксид ( $R_{A/O}$ ), както и капацитетът на изтощения слой в полупроводниковия оксид С не зависят съществено от времето на окисление след първите няколко часа.
- Влиянието на сулфатните йони върху съпротивленията на пренос на товар на междофазовите граници е съществено – в присъствие на сулфат  $R_{O/S}$  е много по-ниско, докато  $R_{A/O}$  е по-високо. Този резултат може да се обясни с по-бързата реакция на ратваряне на катиони от оксида на границата с електролита в присъствие на сулфат, от една страна, и промяна на природата на границата сплав / оксид поради по-съществено обогатяване на оксида с Cr в сулфатни разтвори.
- Тази промяна се потвърждава и от значително по-високите стойности на капацитета на изтощения слой в полупроводниковия оксид С в присъствие на сулфат.
- Зависимостта на дебелината на оксида от времето е логаритмична, в съгласие с предвижданията на модела (уравнение (14)).
- Стойностите на дебелината на оксида след 24 h се съпоставят добре с оценените въз основа на AES профилите в дълбочина, като отново се наблюдава 9-кратно по-малка дебелина в присъствие на сулфат и разтворен водород.
- Влиянието на водорода върху дебелината на оксида в чиста вода не е незначително, като си заслужава да се отбележи, че оценките, получени в чиста вода с разтворен водород са в добро съгласие с литературни данни за съпоставими материали и условия [45].
- Интензитетът на електричното поле в оксида и скоростната константа на окисление на границата сплав/оксид намаляват до времена на окисление 10-15 h и се стабилизират при по-дълги времена.
- Както може да се очаква, много по-тънкия филм, образуван в присъствие на сулфат, поддържа около един порядък по-висок интензитет на полето.

- От друга страна, скоростната константа на окисление е около 2.5 пъти по-висока в присъствие на сулфат. Ако се приеме, че се достига стационарно състояние след около 10 ч окисление, тази константа се определя от скоростта на разтваряне на оксида на границата му с електролита, която се ускорява в присъствието на сулфатни йони.
- Електронните дифузионни коефициенти не се влияят значително от присъствието на сулфатни йони. От друга страна, коефициентът на дифузия на йонни дефекти е значително по-нисък в присъствие на сулфат. Този факт отново може да бъде интерпретиран чрез различната природа на оксида в присъствие на сулфат – тънкия, обогатен с Cr, оксид в присъствие на сулфат е по-значима бариера на йонния транспорт в сравнение с много по-дебелинтия филм, нарастнал в чиста вода.
- По-голямата част от горните изводи се потвърждават и от стойностите на скоростните константи на индивидуалните компоненти на оксида, оценени чрез количествено сравняване на модела с AES профилите в дълбочина. Така константата на инжектиране на катионни ваканции ( $k_{3Cr}$ ) е по-ниска в присъствие на сулфат, докато скоростта на инжектиране на междувъзлови йони на Fe ( $k_{3Fe}$ ) е значително по-висока.
- Също така, стойностите на дифузионните коефициенти на точковите дефекти намаляват драстично в присъствие на сулфат и водород.

Най-общо може да се заключи, че влиянието на сулфатните йони върху растежа и реструктурирането на оксидите върху 316L (NG) е много значимо в присъствие на разтворен водород. Защитната способност на оксида е свързана както с транспортните му свойства, така и с реакциите на междуфазовите граници, и не корелира директно с неговата дебелина.

## 7 Изводи

От проведените експериментални изследвания и симулации могат да се направят следните по-важни изводи:

- В рамките на версията на модела на смесена проводимост, разработена в настоящия труд, е предложен нов количествен подход към растежа на външния, отложен слой, като е прието, че скоростоопределящ етап на процеса е реакцията на водата с междувъзловите катиони, транспортирани през вътрешния слой.
- Уеднаквяването на граничните условия на междуфазовата граница оксид/разтвор е друг важен нов момент в настоящата версия, тъй като се осигурява непрекъснатост на състава на оксида, формиран чрез реакция на катионите, пренесени през вътрешния слой, на границата вътрешен слой/разтвор между кристалитите на външния слой.
- Новата версия на модела включва също процедура за оценка на дифузионните коефициенти и дебелината на преходния слой в металния субстрат, модифициран при растежа на оксида. Тази процедура се основава на транспорт на атоми на метални компоненти чрез тънкослойна дифузия по ваканционен механизъм.
- Чрез прилагане на новата версия на модела са оценени кинетичните и транспортни параметри на оксиди върху неръждаема стомана 304 и никелова сплав 690, формиращи в условия на водно-химичен режим на първи и втори контур на ядрени централи тип PWR.
- Проведеното изследване на чувствителност на модела позволи определяне на ключовите параметри, определящи растежа на вътрешния слой, а именно параметрите, свързани с генериране и транспорт на хромени катионни ваканции, както и интензитетът на електричното поле. От друга страна, дебелината и съставът на външния слой се определят от скоростта на генериране и транспорт на междувъзлови катиони и в по-малка степен от скоростта на транспорт на кислород по ваканционен механизъм и неговото инкорпориране на границата вътрешен слой / електролит.

- Влиянието на сулфатните йони върху защитната способност на оксида, формиран върху AISI 316L (NG) в симулирани условия на корозионни пукнатини в реактори тип BWR, оценено въз основа на импедансни измервания, не е в директна корелация с намаляването на дебелината на оксидния филм в присъствие на тези йони. Влиянието се изразява по-скоро в изменение на състава на вътрешния бариерен подслой в дълбочина и по-специално степента на неговото обогатяване с Cr.
- Защитните свойства на оксида, неговата дебелина и отношението Cr / Fe във вътрешния подслой на оксида, формиран върху конструктивен материал в симулирани условия на корозионни пукнатини, може да се използва като мярка за податливостта на материала към корозионно напукване под напрежение.
- По-точното дефиниране на химичните условия в пукнатините, по-специално чрез поддържане на постоянна концентрация на разтворен водород, приближава симулираните водно-химични режими до реалните условия на инициране на корозионни пукнатини.
- Усъвършенстваната версия на MCM е способна да възпроизведе количествено както in-situ електрохимични импедансни спектри, така и ex-situ резултати за дебелината и състава на оксида, получени чрез техники за повърхностен анализ. Следователно, моделът може да бъде използван като електрохимичен модул в многомащабна симулация на иницирането на корозионни пукнатини.

### **Основни приноси на дисертационния труд**

- Чрез усъвършенстване и осъвременяване на модела на смесена проводимост е предложен нов количествен подход към растежа на външния, отложен слой, като е прието, че скоростоопределящ етап на процеса е реакцията на водата с междувъзловите катиони, транспортирани през вътрешния слой.
- Предложена и количествено проверена е и процедура за оценка на дифузионните коефициенти и дебелината на преходния слой в металния субстрат, модифициран при растежа на оксида. Тази процедура се основава на транспорт на атоми на метални компоненти чрез тънкослойна дифузия по ваканционен механизъм.
- Изследването на чувствителност на усъвършенствания модел позволява определяне на ключовите параметри, определящи растежа на вътрешния слой, а именно параметрите, свързани с генериране и транспорт на хромени катионни вакансии, както и интензитетът на електричното поле.
- Въз основа на усъвършенствания MCM е разработена изчислителна процедура, способна да възпроизведе количествено както in-situ електрохимични импедансни спектри, така и ex-situ резултати за дебелината и състава на оксида, получени чрез техники за повърхностен анализ. Следователно, моделът може да бъде използван като електрохимичен модул в многомащабна симулация на иницирането на корозионни пукнатини.

## **Литература**

1. M. Bojinov, P. Kinnunen, K. Lundgren, G. Wikmark, Characterisation and modelling of oxide films on stainless steels and nickel alloys in light water reactors, VTT Report BTUO73-041285, 2004, 143 pp.
2. W. Kuang, X. Wu, E.-H. Han, Corrosion Science 52 (2010) 4084.
3. W. Kuang, E.-H. Han, X. Wu, J. Rao, Corrosion Science 52 (2010) 3655.

4. S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C.A. English, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, B.L. Eyre, *Acta Materialia* 57 (2009) 5361–5381.
5. Q. Xue, E.K. Cerreta, G.T. Gray III, *Acta Mater* 55 (2007) 691.
6. S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada, *Corrosion Science* 56 (2012) 78–85.
7. K. Kruska, S. Lozano-Perez, D. W. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, G. D.W. Smith, *Corrosion Science* 63 (2012) 225–233.
8. N.K. Das, K. Suzuki, K. Ogawa, T. Shoji, *Corrosion Science* 51 (2009) 908–913.
9. T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, *Journal of Nuclear Science and Technology* 42 (2005) 225–232.
10. S. E. Ziemniak, M. Hanson, P. C. Sander, *Corrosion Science* 50 (2008) 2465–2477.
11. X. Liu, X.g Wu, E.-H. Han, *Corrosion Science* 53 (2011) 3337–3345.
12. X. Liu, X.g Wu, E.-H. Han, *Corrosion Science* 65 (2012) 136–144.
13. X. Liu, E.-H. Han, X. Wu, *Corrosion Science* 78 (2014) 200–207.
14. I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, K. Lundgren, T. Saario, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1056–1069.
15. I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, K. Lundgren, T. Saario, A kinetic model of the oxide growth and restructuring on structural materials in nuclear power plants, in *Structural Materials and Engineering*, Nova Science Publishers, 2009, pp.91–133.
16. Y.-J. Kim, P.L. Andresen, *Corrosion* 59 (2003) 511–519.
17. K. Ishida, Y.i Wada, M. Tachibana, H. Hosokawa, M. Nakamura, *J. Nuclear Sci. Technol.* 42 (2005) 799–808.
18. C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1187.
19. D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434.
20. D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951.
21. D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B213.
22. A. Couet, A.T. Motta, A. Ambard, *Corrosion Science* 100 (2015) 73–84.
23. M. Momeni, M. Behazin, J. C. Wren, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C94–C105.
24. A. Seyeux, V. Maurice, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C189–C196.
25. B.D. Cahan, C.-T. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 921.
26. J.W. Schultze, M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2499.
27. M. Kamrunnagar, J.E. Bao, D.D. Macdonald, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3111.
28. A.T. Fromhold Jr., E.L. Cook, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1546.
29. M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, P. Marcus, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7475–7483.
30. I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, K. Lundgren, T. Saario, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C81–C92.
31. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, T. Saario, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6163–6173.
32. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, T. Saario, *Corros. Sci.* 58 (2012) 20–32.
33. J.D. Sloppy, Z. Lu, E.C. Dickey, D.D. Macdonald, *Electrochim Acta* 87 (2013) 82–91.
34. J. Crank, P. Nicolson, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 43 (1947) 50–61.
35. H. Sun, X. Wu, E.-H. Han, Y. Wei, *Corros. Sci.* 59 (2012) 334–342.
36. J. Huang, X. Wu, E.-H. Han, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3444–3452.
37. D. Du, K. Chen, H. Lu, L. Zhang, X. Shi, X. Xu, P. L. Andresen, *Corros. Sci.* 110 (2016) 134–142.
38. M. Bojinov, T. Laitinen, K. Mäkelä, M. Mäkelä, T. Saario, P. Sirkiä, Development of a controlled-distance electrochemistry arrangement to be used in in-core locations of a NPP, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 2039, Espoo, 2000, 48 pp.

39. I. Balachov, M. Bojinov, T. Laitinen, E. Mutttilainen, K. Mäkelä, A. Reinval, T. Saario, P. Sirkiä, A. Toivonen, in *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 8*, Bournemouth, UK, 2000, Vol.1, p.170-172.
40. M. Bojinov, J. M. Campbell, M. Helin, L-S. Johansson, P. Kinnunen, T. Laitinen, E. Mutttilainen, K. Mäkelä, T. Ollonqvist, A. Reinval, T. Saario, P. Sirkiä, A. Toivonen, J. Väyrynen, in *CHIMIE 2002, "La chimie de l'eau dans les réacteurs nucléaires -Optimisation de l'exploitation et développements nouveaux"*, Avignon, France, 2002, paper 144 (CD-ROM publication).
41. M. Bojinov, E. Nowak, T. Saario, K. Sipilä, M. Stanislawski, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) C177-187.
42. K. Sipilä, M. Bojinov, W. Mayinger, T. Saario, M. Stanislawski, *Electrochim. Acta* 173 (2015) 757-770.
43. K. Sipilä, M. Bojinov, W. Mayinger, T. Saario, M. Selektor, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C530-C538.
44. S.M. Bruemmer, L.E. Thomas, *Surf. Interface Anal.* 31(2001) 571-581.
45. L. Dong, Q. Peng, Z. Zhang, T. Shoji, E.-H. Han, W. Ke, L. Wang (2015) *Nucl Eng Design* 295 (2015) 403–414.

## ***Публикации и доклади по темата на дисертационния труд***

### **Научни публикации**

1. A. Alami, M. Bojinov, **Effect of sulfate and dissolved hydrogen on oxide films on stainless steel in high-temperature water**, *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2017) 3505–3518 (*импакт фактор 2.316*).
2. A. Alami, M. Bojinov, **Estimation of kinetic parameters of construction material corrosion in high-temperature water – a sensitivity study**, *Bulg. Chem. Comm.* (2018, изпратена за печат)

### **Доклади на научни конференции**

1. A. Alami, M. Bojinov, **Estimation of kinetic parameters of oxide growth on stainless steel in high-temperature aqueous electrolyte – a sensitivity study**, Eighth National Conference on Chemistry, 26-27 June 2014, Sofia, paper I-O3.
2. A. Alami, M. Bojinov, **Influence des ions sulfate et de l'hydrogène sur les couches d'oxyde de l'acier inox AISI 316 en eau haute température**, XII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, ХТМУ, София, 2015.