

Яковицкая Марина Валентиновна

Yakovitsky Marina Valentinovna

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Federal State Educational Institution of Higher Professional Education

"Saint-Petersburg State Polytechnic University"

зав. лабораторией каф. «Технология конструкционных материалов и материаловедения»

Head. Laboratory Department. "Structural Materials Technology and Materials"

E-Mail: mava1968@gmail.com

05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

Повышение работоспособности аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей для высокотемпературных технологических систем энергетических установок

Improving efficiency of austenitic corrosion-resistant chromium-nickel steels for high-technology systems of power plants

Аннотация: Проанализированы недостатки аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей и пути их устранения в целях повышения работоспособности и эксплуатационной надежности внутрикорпусных элементов и технологических систем реакторного оборудования в условиях длительного взаимодействия с водородосодержащими рабочими средами. Разработана и исследована перспективная высокотехнологичная малоуглеродистая сталь для высокотемпературных технологических систем реакторных установок атомной энергетики, обеспечивающая более высокий уровень физико-механических, технологических и служебных характеристик по сравнению с известными аналогами. Разработан способ химико-термической обработки деталей внутриреакторных устройств и получены защитные оксидные покрытия, обеспечивающие повышение их работоспособности и надежности.

The Abstract: Analyzed the shortcomings of austenitic corrosion-resistant stainless steel and how to overcome them in order to improve performance and reliability, and internals of elements of technological systems of reactor equipment in long-term interaction with the hydrogen-working media. Developed and investigated a promising high-tech low-carbon steel for high-technology systems of nuclear power reactors, which provides a higher level of physical, mechanical, technological and service characteristics in comparison with known analogues. The way of chemical and thermal processing parts internals and to obtain protective oxide coating, providing increase their efficiency and reliability.

Ключевые слова: Аустенитные коррозионно-стойкие хромоникелевые стали, водородопроницаемость, химико-термическая обработка, детали внутриреакторных устройств.

Keywords: Austenitic corrosion-resistant stainless steel, the hydrogen, chemical heat treatment, the details of in-core devices.

Наиболее распространенные аустенитные стали (например, коррозионно-стойкие стали марок 08X18H10T, 03X16H15M3, 03X18H12), а также другие аналоги, не обеспечивают требуемого уровня и стабильности основных физико-механических и служебных характеристик, что снижает работоспособность и эксплуатационную надежность

внутрикорпусных элементов и технологических систем реакторного оборудования в условиях длительного взаимодействия с водородосодержащими рабочими средами.

Основными недостатками стабилизированных аустенитных хромоникелевых сталей типа 18-8 и подобных композиций являются их склонность к радиационному охрупчиванию, снижению водородостойкости и преждевременной потере герметичности тонкостенных сварных конструкций высокотемпературных технологических систем атомной и водородной энергетики, обусловленная структурной неоднородностью (скопления, строчечность) и низкой сцепляемостью титансодержащих фаз внедрения с матрицей. Известные отечественные и зарубежные нестабилизированные коррозионно-стойкие хромоникелевые стали типа 18-10, 18-12, не проявляют выраженной структурной неоднородности выделения титан- и ниобийсодержащих фаз. Однако недостатками этих известных аналогов являются отсутствие требуемого уровня и стабильности основных физико-механических свойств, низкая радиационная, коррозионная и водородостойкость при температурах эксплуатации реакторного оборудования и повышенная чувствительность металла сварных соединений к коррозионному и водородному растрескиванию под напряжением, обусловленная отсутствием контроля и колебаниями ряда легирующих и примесных элементов в весьма широких концентрационных пределах.

Выполненный анализ показал, что задача создания высокотехнологичной аустенитной свариваемой стали с повышенной технологичностью, коррозионной, радиационной и водородостойкостью является по-прежнему актуальной. Поэтому целью работы является создание и исследование состава, структуры, физико-механических свойств разработанной стали марки 02X19N14TC-VI и разработка способа ее химико-термической обработки, обеспечивающей значительное повышение водородостойкости деталей внутриреакторных устройств¹.

При разработке предлагаемой малоуглеродистой стали марки 02X19N14TC-VI с целью повышения ее физико-механических свойств по сравнению с аналогами были использованы:

- ограничение суммарного содержания таких элементов, как алюминия, кремния, углерода, азота, кислорода, серы и фосфора для обеспечения гарантированного уровня физико-механических свойств;

- введение микролегирующих и модифицирующих добавок алюминия, иттрия и кальция, как элементов с высокими термодинамическими и особыми физико-химическими свойствами;

- модифицирование стали азотом в определенном соотношении с углеродом и титаном с целью повышения ее термической стабильности при температурах технологических и сварочных нагревов и повышения водородостойкости.

В результате была разработана высокотехнологичная аустенитная свариваемая сталь марки 02X19N14TC-VI, микролегирующая алюминием, иттрием и кальцием, а также содержащая азот в определенном соотношении с углеродом и титаном, с контролируемой чистотой металла по остаточным вредным примесям – сере и фосфору² (таб. 1).

¹ Исследования выполнены по результатам поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы

² Исследования проводятся по результатам поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы

Применение вакуумной выплавки, чистых шихтовых материалов, ограничение количества углерода (0,005-0,015%), азота (0,01-0,02%), титана (0,08-0,3%) и примесей позволило значительно снизить количество неметаллических включений в разработанной стали (0,5–1 балл) не только по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8, 15-15 (2 -4 балла), но и с высококачественными стабилизированными аустенитными сталями и сплавами типа 20-45, применяемыми в атомной энергетике с использованием ВИП (1-2,5 балла). В разработанной стали удалось также обеспечить более равномерное распределение неметаллических включений в материале: отсутствуют скопления фаз внедрения титана и направленное (строчечное) расположение фаз.

Таблица 1

Химический состав предлагаемой стали и материалов, используемых для сравнительного анализа

Состав	Содержание элементов, масс.%																	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Nb	Mo	Al	Y	Ca	N	S	P	Al+Si	C+N	S+P	Fe
02X19H14T Ч-ВИ	0,015	0,05	0,05	19,0	14,0	0,03	-	-	0,3	0,1	0,005	0,01	0,015	0,005	0,8	0,025	0,02	ост.
10X18H10T	0,010	0,08	1,05	17,5	9,7	0,08	-	-	0,02	-	-	0,02	0,020	0,030	-	-	-	ост.
06X18H10T	0,062	0,07	1,06	18,0	9,8	0,06	-	-	0,05	-	-	0,02	0,020	0,030	-	-	-	ост.
03X20H35M 4Б	0,020	0,03	0,05	21,9	34,6	-	0,8	3,6	0,20	0,05	-	-	0,008	0,007	-	-	-	ост.
03X20H45M 4Б	0,020	0,04	0,06	20,0	44,0	-	1,03	3,8	0,20	0,08	-	0,02	0,011	0,010	-	-	-	ост.

Модифицирование стали азотом в указанном соотношении с углеродом и титаном существенно улучшает структурную стабильность металла при рабочих температурах, способствуя формированию при соответствующей термообработке в достаточном количестве мелкодисперсных карбидных и нитридных фаз. Это обеспечивает снижение структурной неоднородности в металле и повышает энергию активации диффузионных процессов атомов водорода, т.е. уменьшает его термодинамическую активность в γ -железе. При этом обеспечение требуемого уровня водородопроницаемости и основных физико-механических характеристик стали в условиях длительного воздействия рабочих температур и коррозионно-активных водородосодержащих сред достигается за счет формирования устойчивой дислокационной структуры, определяющей оптимальную плотность активных плоскостей скольжения под действием эксплуатационных нагрузок.

Введение в предлагаемую сталь микролегирующих и модифицирующих добавок алюминия и иттрия улучшает ее структурную стабильность при рабочих температурах и, как следствие, весь комплекс основных физико-механических и служебных свойств, положительно влияет на снижение диффузионной подвижности атомов водорода в кристаллической решетке аустенитной стали.

Контролирование чистоты металла по остаточным вредным примесям сере и фосфору обеспечивает более высокий уровень физико-механических и технологических характеристик стали.

Электронно-микроскопический анализ показал, что в аустенизированном состоянии характер распределения дисперсных частиц в разработанной стали и ее ближайшем аналоге является схожим. Частицы обнаружены как внутри, так и на границах зерен аустенита, внутри зерен они относительно равномерно распределены по объему, имеют сферическую форму и весьма дисперсны. В разработанной стали внутри зерен средний размер частиц составляет ~ 20 нм (рис. 1, а), их объемная плотность ~ 10^{14} см³. На границах зерен расположены более крупные частицы, их размеры изменялись от 30 до 40 нм. В стали типа 03X18H13 обычной выплавки внутри зерен средний размер частиц составлял ~ 30 нм (рис. 1, б), более крупные частицы размером ~ 60 нм встречались очень редко. На границах зерен с небольшой объемной плотностью располагались дисперсные частицы сферической формы размером ~ 40 нм. Плотность дислокаций в разработанной стали составляла ~ 10^9 см², характер распределения дислокаций внутри зерен в разработанной стали значительно более равномерный по сравнению со сталью типа 03X18H13.

В разработанной стали не произошло значительное укрупнение дисперсных частиц и преимущественное выпадение их на границах зерен после старения в отличие от сталей обычной выплавки типа 03X18H13 (рис. 1, в). В результате старения в разработанной стали несколько возросли средние размеры частиц как внутри (~ 40 нм), так и на границах зерен (~ 70 нм), а также объемная плотность распределения частиц с 10^{14} до $2 \cdot 10^{14}$ см³. В стали 03X18H13 наряду с относительно равномерно распределенными по объему и расположенными преимущественно на дислокациях мелкодисперсными частицами размером ~ 30 нм появились более крупные частицы размером ~ 100-200 нм, расположенные преимущественно на границах аустенитных зерен (рис. 1, г). Методом микродифракции установлено, что эти частицы имеют кристаллическую решетку σ -фазы типа FeCr.

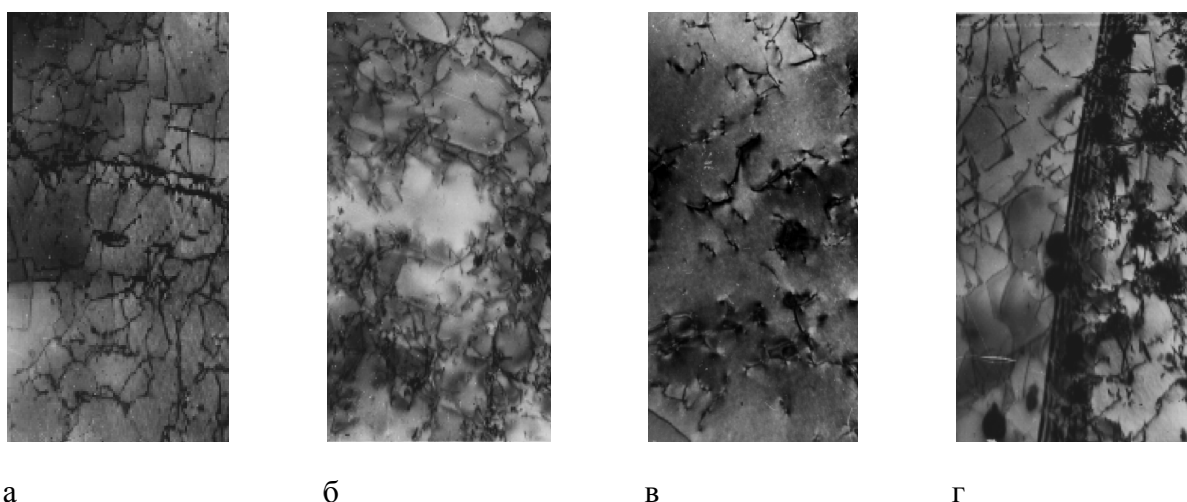


Рис. 1. Тонкая структура стали 02X19H14ТЧ-ВИ (а, б) и стали 03X18H13 (в, г) после закалки с 1050 °С (а, в) и старения при 750 °С (б, г): а – $\times 74000$, б – $\times 40000$, в, г – $\times 60000$

Таким образом, разработанная сталь 01X18H13ТЧ-ВИ обладает большей структурной стабильностью при повышенных температурах, имеет более тонкие и чистые границы зерен, развитую поверхность межфазных границ вследствие дисперсности и однородности выпадения частиц второй фазы. Методом микродифракции установлено, что они представляют собой карбонитриды типа Ti(C, N).

По результатам микроструктурного анализа в предлагаемой стали не обнаружено выделения карбидов хрома типа Cr₂₃C₆ и σ -фазы при выдержках длительностью до 500 ч в отличие от известных аналогов, в которых в температурном интервале 500-750 °С время до

появления вторичных карбидных фаз составляло от нескольких минут до нескольких часов, а до появления интерметаллидной σ -фазы – от 50 до 500 часов.

В разработанной стали вследствие дисперсности и однородности выпадения частиц вторичной фазы обеспечена развитая поверхность межфазных границ, являющихся потенциальными стоками для радиационных дефектов. Этим достигается как относительная равномерность распределения радиационных дефектов в объеме, так и уменьшение их удельной концентрации [1]. Такое структурное состояние способствует замедлению эволюции дислокационно-дефектной структуры и снижению радиационной повреждаемости в условиях нейтронного облучения в стали 02X19H14TЧ-ВИ по сравнению с аналогами типа 18-8 обычной выплавки с неоднородным, преимущественно граничным выпадением хромистых карбидов и σ -фазы [1]. Оно также способствует снижению склонности разработанной стали к низкотемпературному радиационному охрупчиванию по сравнению с известными аналогами, применяемыми в атомной энергетике для изготовления тонкостенных конструкций активной зоны реакторных установок, вследствие замедления локализации пластической деформации и снижения темпа падения деформационной способности разработанной аустенитной стали (табл. 2), что обеспечивает увеличение ресурса ее работы при температурах 300-450°C.

Таблица 2

Сравнительные данные относительного удлинения предлагаемой и применяемых в атомной энергетике сталей и сплавов при 350°C

Марка материала	δ_5 350 °C, %	$\delta_{\text{равн}}$ 350 °C, %
06X18H10T	33,5	23
03X16H15M3Б-ВИ	40	27
03X20H45M4Б-ВИ	38	25,5
02X19H14TЧ-ВИ	42,5	31

По механическим характеристикам разработанная сталь в широком интервале температур превосходит отечественные и зарубежные аналоги при меньшем количестве углерода в ее марочном составе вследствие развитой поверхности межфазных границ и высокой дисперсности карбидов и карбонитридов титана (табл. 3).

Таблица 3

Механические характеристики предлагаемой стали и ее нестабилизированных аналогов

Состав	Механические характеристики при 20 °С, не менее			
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
02X19H14TЧ-ВИ	550	220	45	70
03X18H13	450	180	40	65
304L AISI	485	175	40	60
316L AISI	520	195	40	60
304 AISI	500	185	40	60
316 AISI	520	205	40	50

Разработанная сталь вследствие весьма низкого содержания углерода и 20-кратного отношения Ti/C не проявила склонности к межкристаллитной коррозии (метод АМ, ГОСТ 6032-2003) в температурном интервале 500-650°C после выдержек длительностью до 500 ч. Она обладает более высокой стойкостью против МКК по сравнению с аналогами типа 03X18H13 и 03X16H15M3Б с более высоким содержанием углерода (0,03%) при практически таком же содержании никеля, время до проявления склонности к МКК в которых в температурном интервале 500-750°C может составлять от 1 до 50 часов.

На рис. 2 представлены температурные зависимости водородопроницаемости исследованных хромоникелевых сталей. Результаты обработки экспериментальных данных показывают, что проницаемость водорода сквозь исследованные материалы возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону $P=P_0 \cdot \exp(-E/RT)$, где P – водородопроницаемость материала, $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}$; P_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от материала, $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}$; E – энергия активации процесса водородопроницаемости, ккал/г·атом; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, ккал/г·атом·К.

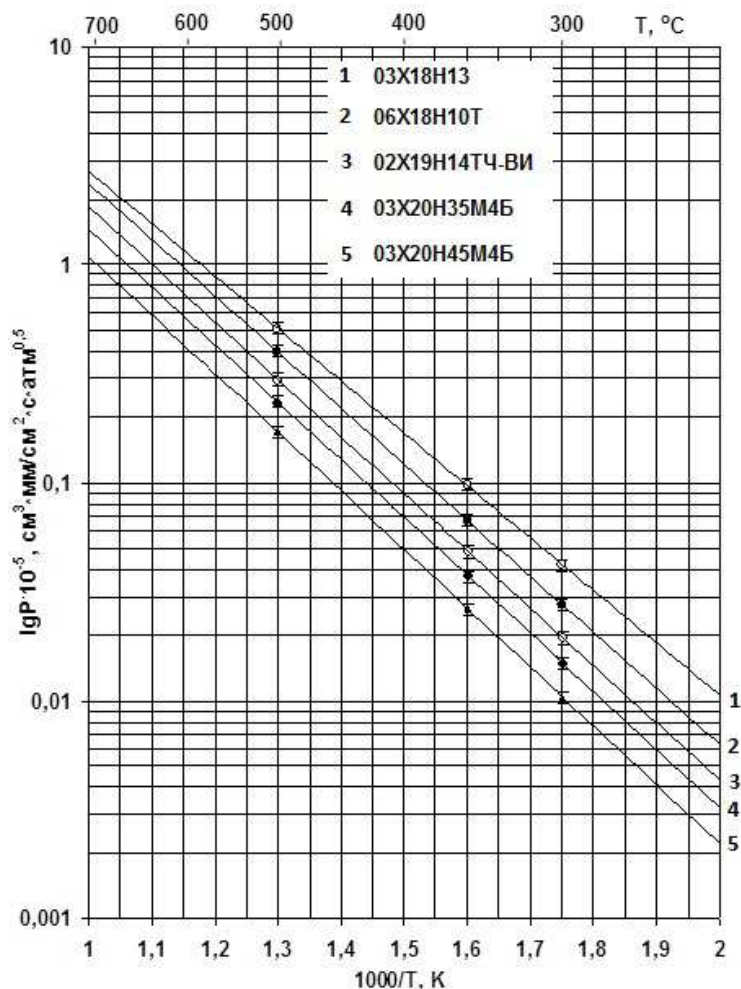


Рис. 2. Температурная зависимость водородопроницаемости для аустенитных сталей и сплавов различных композиций в водороде технической чистоты

Анализ параметров водородопроницаемости в экспоненциальном выражении $P=P_0 \cdot \exp(-E/RT)$ разработанной стали и аналогов показал, что разработанная сталь обладает в 1,5-2 раза меньшей водородопроницаемостью по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8 и 18-13 (табл. 4). Выполненное исследование водородопроницаемости позволило выявить основные закономерности легирования аустенитных сталей и сплавов, обеспечивающие снижение в них диффузионной подвижности водорода и их водородопроницаемости: обеспечение содержания хрома в количестве 18-20%, увеличение количества никеля, введение в твердый раствор упрочняющих добавок молибдена, титана, ниобия и других элементов, увеличение количества алюминия до 0,5%, ограничение суммарного содержания примесей серы и фосфора, микролегирование иттрием, кальцием и азотом.

Таким образом, предлагаемая сталь превосходит по основным физико-механическим свойствам ближайшие аналоги типа 18-8 и 18-13 и может быть рекомендована для изготовления тонкостенных конструкций высокотемпературных технологических систем атомной и водородной энергетики, подвергающихся длительному воздействию различных хлорсодержащих и водородосодержащих сред, в том числе для оболочек чехлования гидридных изделий, тепловыделяющих элементов и других узлов внутрикорпусных устройств реакторных установок.

С целью дальнейшего повышения водородостойкости разработанной стали была разработана технология ее высокотемпературного окисления. Для выбора рациональных режимов окисления разработанной стали и аналога испытания проводились в различных газовых средах: в атмосфере паров воды, углекислого газа и воздуха. Наиболее интенсивное окисление исследованных материалов выявлено в атмосфере паров воды в температурном интервале 650-750 °С.

Минимальная интенсивность процесса окисления в указанном температурном интервале наблюдается у разработанной стали, содержащая 19 % хрома, 0,3% алюминия, 14 % никеля и 0,1 % иттрия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что иттрий и алюминий более эффективно повышают жаростойкость аустенитных хромоникелевых сталей по сравнению с хромом. С увеличением длительности и температуры обработки увеличивается привес образцов и толщина оксидной пленки, что обеспечивает снижение водородопроницаемости во времени. Увеличение длительности предварительного окисления поверхности сталей типа 18-8 в водяном паре в интервале температур 600-700°С с 50 часов до 100 часов снижает проницаемость обработанных сталей примерно на порядок. Окисление в водяном паре при температуре 700 °С с длительностью выдержки не менее 100 ч обеспечивает снижение водородопроницаемости во времени более, чем на порядок (табл. 4).

В связи с перспективностью применения аустенитных хромоникелевых коррозионно-стойких сталей и сплавов в водо-водяных реакторных установках исследовались кинетические зависимости проницаемости водорода из газовой фазы при одновременном воздействии водяного пара, как окислительной среды, на поверхность выхода водорода применяемой стали типа X18H10T и разработанной стали. Установлено, что при длительной эксплуатации в условиях одностороннего контакта оболочки с перегретым паром поток диффундирующего водорода сквозь металл с течением времени существенно снижается и уже примерно после 50-часовой выдержки при 600 °С уменьшается на 1,0-1,5 порядка, что свидетельствует о высокой стабильности защитных свойств образующейся оксидной пленки. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки не приводит к заметному снижению водородопроницаемости. После 50-часовой выдержки при 700 °С в условиях воздействия на металл перегретого пара и контакта металла с потоком водорода водородопроницаемость стали 06X18H10T без иттрия снижается примерно на 2 порядка, а предлагаемой стали 02X19H14TЧ-ВИ, содержащей 0,1% иттрия, на 3 порядка (табл. 4).

Таблица 4

Константы проницаемости водорода технической чистоты сквозь хромоникелевые аустенитные стали в температурном интервале 300-700°С

Марка стали	P_0 , $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}$	E, ккал/Г·атом	P_{600} $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}$, °С,
02X19H14TЧ-ВИ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	15,1	$7,5 \cdot 10^{-6}$
06X18H10T	$3,2 \cdot 10^{-5}$	14,5	$1 \cdot 10^{-5}$
06X18H10T, окисление на воздухе	$3,6 \cdot 10^{-6}$	14,5	$1,1 \cdot 10^{-6}$
06X18H10T, окисление в водяном паре	$1,9 \cdot 10^{-6}$	14,5	$5,5 \cdot 10^{-7}$
02X19H14TЧ-ВИ, окисление в водяном	$3 \cdot 10^{-6}$	15,1	$9 \cdot 10^{-8}$
06X18H10T, циклическое окисление	$1 \cdot 10^{-7}$	14,5	$3 \cdot 10^{-8}$
02X19H14TЧ-ВИ, циклическое окисле-	$3 \cdot 10^{-8}$	15,1	$8 \cdot 10^{-9}$

На основании проведенных исследований предложен, апробирован и рекомендован способ химико-термической обработки аустенитных хромоникелевых сталей, включающий в себя многократное окисление образца в водяном перегретом паре при температурах 600-

700°C с чередующимся восстановлением в среде водорода под давлением 0,1-0,15 Мпа продолжительностью не менее 50 часов.

В результате такой обработки на поверхности металла образуется многослойная высокозащитная термодинамически стабильная оксидная пленка, состоящая из ромбоэдрических фаз типа Me_2O_3 и шпинелей многокомпонентного состава $FeCr_2O_4$ и $FeAl_2O_4$ с более плотной упаковкой атомов в кристаллической решетке, препятствующая процессу адсорбции атомов водорода. С повышением в составе стали содержания хрома, а также ряда примесных элементов (алюминия, кремния и др.) в сочетании с микродобавками РЗМ увеличивается шпинельная составляющая в оксидном слое и толщина пленки существенно уменьшается.

Предложенный способ химико-термической обработки обеспечивает эффективное снижение коэффициента диффузии и водородопроницаемости обрабатываемой стали (табл. 4). В разработанной стали и стали типа 18-8 после обработки по указанному режиму энтропийный член P_0 в экспоненциальной зависимости водородопроницаемости $P = P_0 \cdot \exp(-E/RT)$ снижается на 2 и 3 порядка соответственно при неизменной энергии активации процесса E .

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность снижения водородопроницаемости разработанной аустенитной стали после химико-термической обработки по разработанному режиму на три порядка по сравнению с исходным состоянием. Эффективность снижения водородопроницаемости после химико-термической обработки существенно зависит от химического и фазового состава основного металла и для сталей типа 18-8, не содержащих добавок алюминия и иттрия, может быть на порядок ниже.

Практическая значимость выполненного исследования определяется рациональным выбором химического состава материала оболочки и применением разработанного режима циклического окисления для создания многослойных систем очехловки гидридных изделий и тепловыделяющих элементов перспективных стационарных и транспортных АЭУ.

Полученные в работе новые научные результаты нашли отражение при создании коррозионно-стойких конструкционных материалов с заданным уровнем водородопроницаемости и были использованы при обосновании работоспособности оболочек чехлов для гидридных изделий и тепловыделяющих элементов ряда перспективных стационарных и транспортных АЭУ на стадии эскизного и технического проектирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паршин А.М., Петкова А.П. Структура, радиационная повреждаемость и деформационная способность аустенитных сталей и сплавов при низкотемпературном нейтронном облучении. Научно-технические ведомости СПбГТУ. Санкт-Петербург, 2003. №3(33). С.77-91.

Рецензент: Кириллов Николай Борисович, профессор, д.т.н., ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»