

Коррозия

В пароводяной среде высоких параметров

И.Л. Харина, И.А. Сафонов, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва

Известно, что основным конструкционным материалом оборудования АЭУ с водяным теплоносителем является аустенитная нержавеющая сталь марки 08X18H10T.

Однако, по уровню прочностных характеристик эта сталь не во всех случаях удовлетворяет расчётным напряжениям в отдельных элементах реакторных установок, и требуется применение нержавеющих сталей с более высокими механическими свойствами.

Для изготовления корпуса главного циркуляционного насоса (ГЦН) реактора ВВЭР-1000 ЦНИИТМАШ предложена нержавеющая сталь на мартенситной основе марки 06X12H3ДЛ, используемая ранее для элементов гидротурбин большой мощности.

Для обоснования применимости стали как конструкционного материала ГЦН выполнены исследования комплекса антикоррозионных свойств в условиях, имитирующих воздействие коррозионных сред на всех этапах эксплуатации.

Одним из основных свойств применимости стали в условиях длительной работы при повышенных температурах является стабильность структуры металла, определяемая режимом термообработки, особенно специфической для толстостенных изделий; это достигается, как установлено ранее, при двойной нормализации и последующим высокотемпературным отпуском.

В исследовании использовали металл стали в литом и деформированном состоянии после термообработки, приведенной в **таблице 1**.

Процессы коррозии в водных растворах, отвечающих по составу и параметрам (200-320° С) эксплуатационным условиям, протекают с образованием окислов по реакции:

$$xMe + yH_2O \leftrightarrow Me_xO_y + yH_2.$$

На начальной стадии процесс определяется термодинамической устойчивостью металла в среде и контролируется электрохимической реакцией; с течением времени контролирующей стадией процесса становится диффузия компонентов взаимодействия через образовавшиеся окисные слои.

Особенностями коррозии ненапряжённого металла при взаимодействии с высокотемпературной водой являются возможность инициирования и развития питтинговой (ПК) и щелевой коррозии (ЩК), процессы которых свойственны нержавеющим сталям.

Общая коррозионная стойкость, стойкость к ПК и ЩК оценивалась при автоклавных испытаниях в статических изотермических условиях в растворе, синтезированном на основе бидистиллата с содержанием 10 г/кг борной кислоты (H₃BO₃), 0,02 г/кг КОН при рН²⁰ – 8,25, концентрация растворённого кислорода в процессе испытаний находилась в пределах 1,0-0,4 мг/кг.

Установлено, что кинетика окисления стали 06X12H3ДЛ в воде высоких параметров описывается кривыми, характеризующими заметное торможение процесса во времени (**рис. 1а**), что свидетельствует об образовании на поверхности образцов защитной окисной плёнки, приводящей к диффузионному контролю процесса. Состояние поверхности образцов после удаления продуктов коррозии свидетельствует о равномерности процесса коррозии без локализации: отсутствует язвенная, питтинговая коррозия. Процессы в исследованном диапазоне температур (200-350° С) подчиняются степенной зависимости (**рис. 1б**), не прослеживается прямолинейной зависимости коррозионной стойкости от температуры (**рис. 2**).

Количественные значения скорости коррозии за 3000 часов испытаний составили 1,03-3,10 мкм/год

Литое состояние	Содержание химических элементов, % вес							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P
	0,050	0,44	0,42	13,25	3,01	1,10	0,010	0,010
	Отпуск 610-620° С, 22 часа; I нормализация 950-970° С, 14 часов; II нормализация 780-800° С, 16 часов; отпуск 600-620° С, 25 часов							
Деформированное состояние	Содержание химических элементов, % вес							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu		
	0,034	0,15	0,29	12,45	3,64	1,25		
	Отпуск 630-650° С, 1,5 часа; I нормализация 960-980° С, 20 минут; II нормализация 800° С, 30 минут; отпуск 580-600° С, 3 часа							

Таблица 1. Химический состав и режимы термообработки исследованного металла

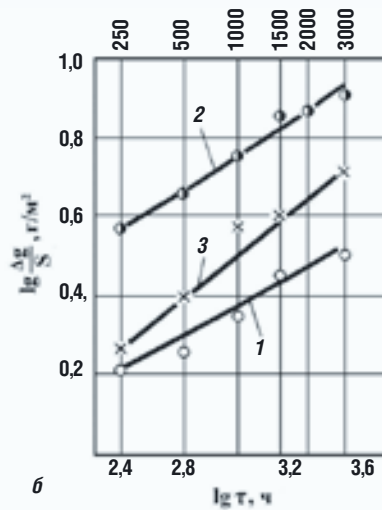
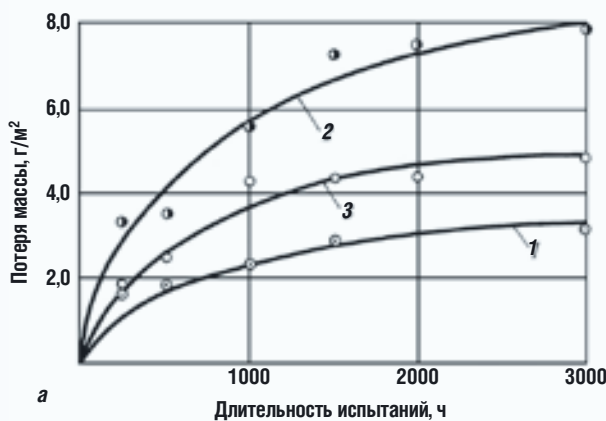


Рис. 1. Кинетика окисления стали 06Х12НЗДЛ в воде высоких параметров исследуемого состава: а – в простых координатах; б – в логарифмических координатах

(II группа стойкости материалов, балл 2 по 10-балльной шкале коррозионной стойкости ГОСТ 13819-68), т.е. по этой характеристике сталь 06Х12НЗДЛ близка к стали 08Х18Н10Т.

Специфика протекания электрохимических реакций в узких зазорах связана как с затруднением в доступе коррозионных агентов и пассиваторов из объёма электролита в зазор, так и с замедленным отводом продуктов коррозии из него.

Процесс коррозии стали в исследованной среде (350° С, давление 16,5 МПа) в условиях щелевых зазоров (0-5 ÷ 1000 мкм) носит равномерный характер без локализации по периметру щели.

Наличие щелевого зазора размером 0-5 мкм приводит к некоторой интенсификации коррозии по сравнению со скоростью коррозии в объёме электролита. Однако это обстоятельство не представляет практической опасности, т.к. величина скорости коррозии в этой среде весьма мала. Увеличение размера щели до 250 мкм приводит к

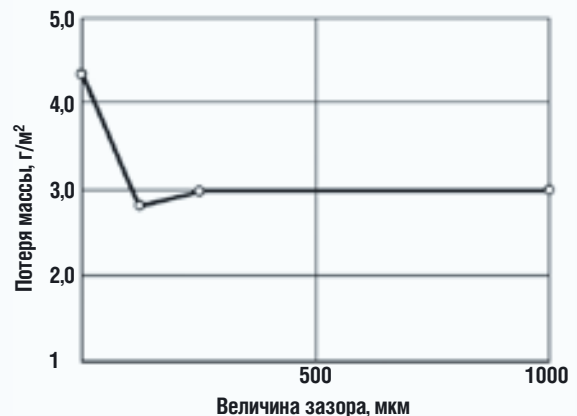


Рис. 3. Влияние величины зазора на щелевую коррозию стали 06Х12НЗДЛ в воде исследуемого состава при 350° С и давлении 168 атм

уменьшению скорости коррозии стали. Дальнейшее увеличение зазора снова ведёт к росту скорости коррозии, и при зазоре, равном 1 мм, она достигает значений, равных скорости коррозии при полном омывании образцов средой (рис. 3).

Известно, что в нейтральных растворах электролитов, какими являются среды водоводяных реакторов при температурах, соответствующих стояночным режимам (20-100° С), скорость коррозии сталей определяется их химическим составом и свойствами среды. Способность сталей к пассивации в этих средах обусловлена в основном содержанием хрома и подчиняется правилу Таммана: 1/8 доли хрома (11,8%) в решётке твёрдого раствора является первой границей устойчивости сталей.

Результаты исследования коррозионной стойкости в условиях, имитирующих стояночные режимы работы контуров, характер кинетических кривых коррозии позволяет констатировать, что сталь 06Х12НЗД при взаимодействии с борированной водой и москворецкой водопроводной водой при температурах 20 и 100° С ведёт себя подобно аустенитной нержавеющей стали 08Х18Н10Т

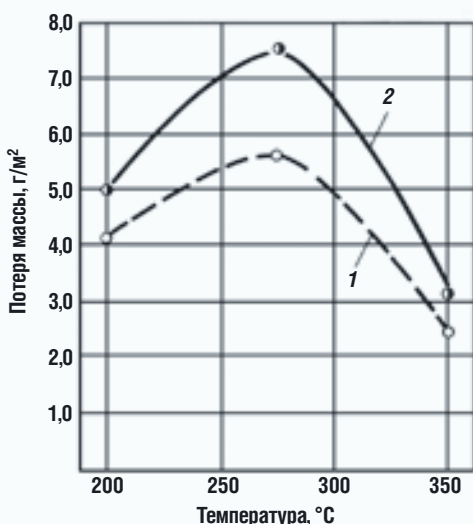


Рис. 2. Влияние температуры на скорость коррозии стали 06Х12НЗДЛ в воде исследуемого состава

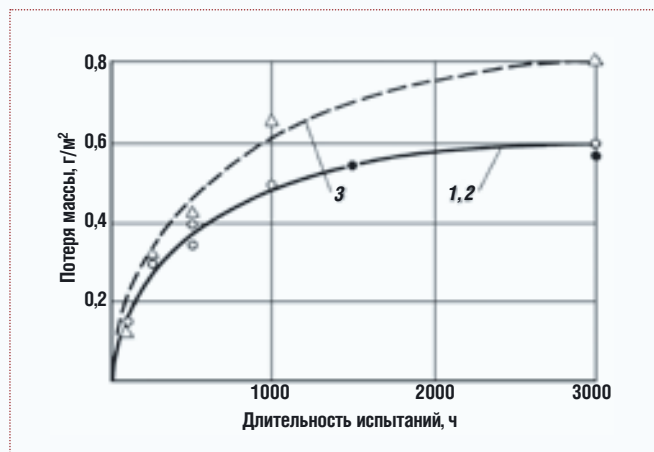


Рис. 4. Кинетика окисления стали 06Х12НЗДЛ в москворецкой водопроводной воде при 20° С (1) и в борированной воде при 20° С (2) и 100° С (3)

(рис. 4). Воздействие вышеупомянутых сред по составу и температуре не вызывает локализации процесса коррозии (возникновения питтинговой и язвенной коррозии).

Сталь обладает весьма высокой коррозионной стойкостью в условиях атмосферной коррозии и складского хранения. Испытания, проведённые на базе 7500 ч, показали, что скорость коррозии стали не превышает 0,033 и 0,022 мкм/год соответственно, при этом сталь не подвергается питтингообразованию и другим видам локального разрушения.

Исследование коррозионного поведения стали в условиях воздействия растворов, применяемых для дезактивации технологического оборудования АЭС из аустенитных нержавеющей сталей при использовании двухступенчатой обработки в окислительном (10 г/л NaOH + 4 г/л KMnO₄) и восстановительных (30 г/л H₂C₂O₄ (I) и 10 г/л H₂C₂O₄ + 1 г/л HNO₃ (II)) растворах при температурах от 50 до 100° С и длительностью от 1 до 10 часов, показало, что эти растворы по характеристике общей коррозионной стойкости могут быть использованы и для стали 06Х12НЗДЛ при соответствующем подборе температуры и време-

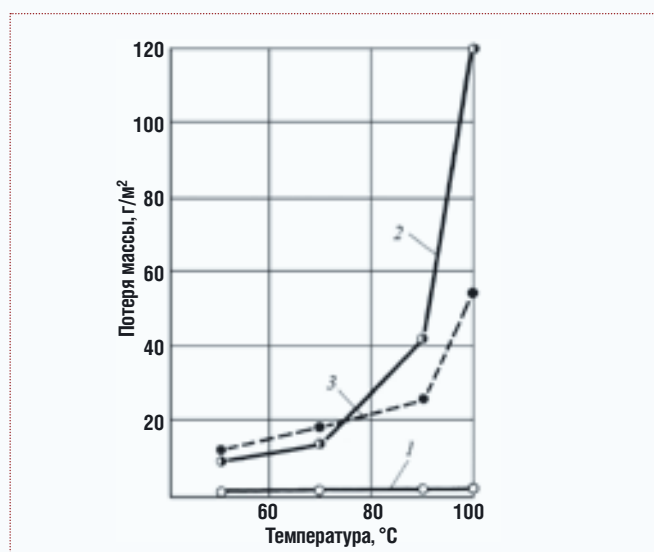


Рис. 5. Влияние температуры на коррозионную стойкость в процессе дезактивации стали 06Х12НЗДЛ при её обработке: 1 — в окислительном растворе; 2 — последовательная обработка в окислительном и восстановительном растворе I; 3 — последовательная обработка в окислительном и восстановительном растворе II

ни воздействия на металл в процессе дезактивации (рис. 5). Это подтверждено результатами испытаний в условиях одновременного воздействия на металл растягивающих напряжений, составляющих 85, 92 и 96% σ_B (по методу постоянных напряжений) и дезактивационных растворов при температуре 90° С. Испытание в течение 50 ч не привело к возникновению и развитию поверхностных трещин, характерных для процесса коррозионного растрескивания.

Комплекс выполненных исследований позволил заключить, что сталь 06Х12НЗДЛ по общей коррозионной стойкости, стойкости к питтинговой коррозии, щелевой коррозии в средах АЭУ с ВВТ при стационарных и стояночных режимах работы аппарата, а также в условиях воздействия дезактивационных растворов отвечает требованиям, предъявляемым к материалам первого контура ВВЭР-1000, в результате чего она была рекомендована для изготовления ГЦН реакторов.

Согласно ПНАЭ, к нержавеющей сталям, используемым в качестве конструкционных материалов оборудования АЭУ, предъявляется требование устойчивости к межкристаллитной коррозии (МКК).

Проведёнными исследованиями показано, что сталь 06Х12НЗДЛ, содержащая хром на уровне 12-13%, не может испытываться на стойкость к МКК методами, предусмотренными ГОСТ 6032. При испытаниях она подвергается интенсивному растворению, сопровождающемуся выделением контактной меди, и судить об избирательном нарушении границ зёрен, вызываемым МКК, не представляется возможным, т.к. необходимым условием этого испытания является сохранение пассивности тела зёрен металла. Кроме того, поскольку трещины, возникающие при изгибе образцов мартенситных сталей до кипячения, часто носят смешанный характер, изгиб образцов после кипячения не даёт чёткой информации о состоянии границ зёрен, а металлографическое исследование, как правило, не проясняет эту картину.

Для оценки коррозионного поведения стали изыскан раствор и регламент испытаний, совокупность которых является весьма чувствительным методом, позволяющим определять химическую неоднородность сталей как функции колебаний концентрации хрома в составе стали, режимов термической обработки и дополнительной тепловой обработки в изученном диапазоне температур и длительностей экспозиции, отвечающим условиям эксплуатации оборудования.

Установлено, что наиболее целесообразным критерием оценки коррозионной стойкости в этом случае являются весовые потери металла при кипячении образцов в растворе экспериментально подобранного состава 110 г CuSO₄·5H₂O, 55 мл H₂SO₄ плотностью 1,835 г/см³, 1 л H₂O длительностью 24 часа.

При разработке методики испытаний была исследована коррозионная стойкость ряда промышленных и лабораторных плавов стали 06Х12НЗДЛ, содержание хрома в которой соответствовало марочному составу, а в некоторых случаях несколько отклонялось от него.

Показано, что при оптимальной термической обработке, в результате которой совершаются фазовые и структур-

ные превращения, уменьшается гетерогенность металла и увеличивается стабильность стали (факторы, определяющие работоспособность металла при повышенных температурах). Коррозионные потери стали при испытании в указанном электролите сводятся к постоянной минимальной величине, не превышающей для этой марки $8 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$.

Эта величина признана браковочным признаком, положенным в основу разработанной инструкции по определению коррозионной стойкости стали (ИЦК) применительно к изготовлению опытных отливок, поковок и листа для корпусов насоса ГЦН.

Исследованием коррозионной стойкости по разработанной методике металла более чем 25 плавов с варьированием содержания хрома (в пределах марочного состава) и режимов термообработки установлено существование влияния наложенных температур и длительности теплового воздействия на металл с исходной термообработкой отливок на коррозионную стойкость при испытании по регламенту ИЦК.

Как видно из *рис. 6*, тепловое воздействие при температурах от 250 до 650°C приводит к изменению скорости коррозии металла, величина которой определяется температурой и длительностью выдержки. Зависимость скорости коррозии от температуры старения для каждой временной выдержки описывается кривыми, имеющими экстремальные значения в интервале $450\text{--}575^\circ\text{C}$.

Полученные зависимости позволили сделать однозначные выводы о необходимости корректировки температуры и длительности отпуска металла отливок и других изделий из стали 06X12H3Д, что позволило бы иметь высокие антикоррозионные свойства даже при длительном воздействии теплоносителя ВВЭР.

Поскольку известно, что в интервале температур, соответствующих наблюдаемой максимальной скорости коррозии, в мартенситно-аустенитных сталях протекают структурные превращения, связанные с основными кар-

бидными реакциями, увеличение коррозионных потерь может быть обусловлено сильной электрохимической неоднородностью металла и наличием высоких напряжений второго рода.

Выдержки при температуре 600°C и выше способствуют довольно быстрому завершению структурных превращений в стали и, как было показано выше, приводят к резкому повышению коррозионной стойкости металла, особенно в случае увеличения длительности отпуска отливок в среде, принятой для оценки стойкости к МКК.

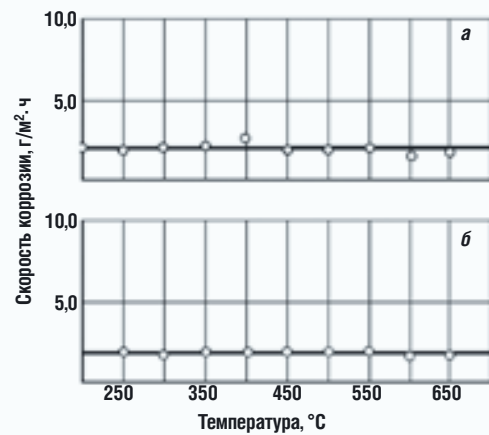


Рис. 7. Коррозионная стойкость 06X12H3ДЛ в зависимости от режима отпуска и старения (испытания по регламенту ИЦК)

Это обстоятельство было подтверждено на примере исследованиями коррозионной стойкости металла плавки, основная термическая обработка отливок и проб-свидетелей которой завершалась отпуском при $600\text{--}620^\circ\text{C}$ в течение 100 часов. Установлено, что при температурах отпуска, завершающего термическую обработку отливок корпуса насоса $600\text{--}620^\circ\text{C}$ длительностью до 100 часов, кратковременные 2-часовые выдержки во всём исследованном диапазоне температур ($350\text{--}650^\circ\text{C}$), наложенные на исходную термообработку, не изменяют скорости коррозии стали (*рис. 7а*).

Постоянство скорости коррозии при 2-х часовом воздействии тех же температур наблюдается и в случае, если металл подвергался предшествующему длительному (1000-часовому) старению при температуре, близкой к рабочей (350°C) (*рис. 7б*).

Старение металла в течение 1000 часов при температурах $250\text{--}350^\circ\text{C}$ и $500\text{--}650^\circ\text{C}$ не изменяет его скорости коррозии, а в интервале $400\text{--}475^\circ\text{C}$ наблюдается некоторое увеличение коррозионных потерь (*рис. 8*).

Сравнение скорости коррозии металла плавов (I и II) с режимом отпуска при основной термообработке и последующего теплового воздействия ($400\text{--}475^\circ\text{C}$) 1000 часов показывает радикальное преимущество повышения длительности высокотемпературного отпуска из стали 06X12H3ДЛ в процессе основной термообработки.

Результаты работы позволяют сформулировать следующие выводы:

- Сталь 06X12H3Д обладает высоким уровнем антикоррозионных свойств применительно к эксплуатационным условиям первого контура ВВЭР-1000, в условиях

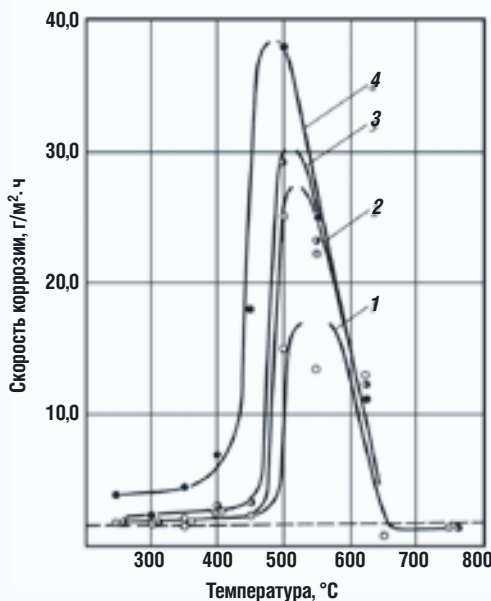


Рис. 6. Влияние температуры и длительности отпуска исходной термообработки на скорость коррозии отливки стали 06X12H3ДЛ при испытании по регламенту ИЦК

воздействия растворов, применяемых для дезактивации оборудования из аустенитных нержавеющих сталей.

- Разработанный метод оценки коррозионной стойкости стали 06Х12НЗДЛ является весьма чувствительным критерием стабильности материала, обусловленной завершением структурных превращений в металле. Весовые потери, превышающие 8 г/м²·ч, могут свидетельствовать о неправильно выбранном режиме термообработки или нарушении её технологического процесса.
- Скорость коррозии, не превышающая допустимых пределов (8 г/м²·ч), при испытании по разработанному комплексу является свидетельством высоких пассивных свойств.
- Скорректированный по температуре (600-620° С) и длительности отпуск в составе основной термообработки изделий обеспечивает структурную стабильность

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976.
2. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969.
3. Коррозионностойкие стали для крупных отливок и поковок в машиностроении. Часть I. М., Труды ЦНИИТМАШ №217, 1990.
4. Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок ПНАЭ Г-7-008-89. М.: Энергоатомиздат, 1990.
5. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 2001.
6. Инструкция ИЦК-01-99 Определение коррозионной стойкости стали 06Х12НЗД (06Х12НЗДЛ) и сварных соединений применительно к изготовлению оборудования АЭС с водяным теплоносителем.

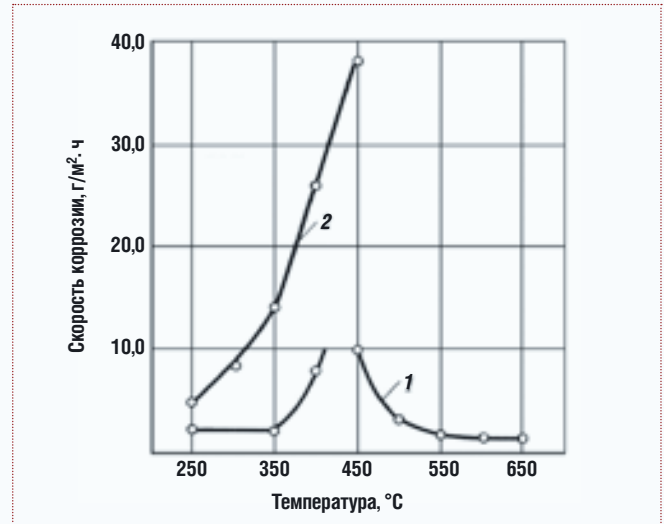


Рис. 8. Коррозионная стойкость стали 06Х12НЗДЛ плавков 1 и 2 после исходной термообработки и старения в течение 1000 ч (испытания по регламенту ИЦК)

и стабильность коррозионного поведения при температуре теплоносителя.

- Наложение дополнительного отпуска, отвечающего по режиму послесварочным отпускам (620 ± 10° С, 15-25 часов + 630 – 640° С, 16 часов), не ухудшает эту характеристику.
- Методика оценки коррозионной стойкости по разработанной инструкции входит в состав сдаточных испытаний на изделия из стали 06Х12НЗД, предназначенных для эксплуатации в высокотемпературной воде, в частности ГЦН ВВЭР-1000.