

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В ВОДЕ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

А. С. ЗУБЧЕНКО, д-р техн. наук (ОКБ «ГИДРОПРЕСС», г. Подольск, РФ)

Приведены результаты исследований влияния кислорода и хлор-ионов на склонность к коррозионному растрескиванию хромоникелевых аустенитных сталей в воде высоких параметров. Для отдельных сталей приведены результаты испытаний в кипящих водных растворах, содержащих 42 % $MgCl_2$ и 40 % $CaCl_2$. Показана возможность повышения ресурса оборудования и трубопроводов реакторных установок с применением аустенитных сталей с высоким содержанием никеля и аустенитно-ферритных (дуплексных) сталей в связи с их значительно большей стойкостью против коррозионного растрескивания в охлаждающих водных средах.

Ключевые слова: высоколегированные стали, сварные соединения, оборудование и трубопроводы АЭС, рабочее давление, технологические нагрузки, остаточные сварочные напряжения, коррозионное растрескивание, увеличение ресурса, новые индукционные материалы

При эксплуатации оборудования и трубопроводов АЭС из хромоникелевых аустенитных сталей 08X18H10T, 304 (18,5 % Cr-9,5 % Ni), 316 (17 % Cr-12 % Ni-2,5 % Mo), 321 (18 % Cr-10 % Ni-Ti) и 347 (18 % Cr-11 % Ni-Nb) наблюдались трещины в основном металле и сварных соединениях, образование которых связывают с проявлением склонности сталей к коррозионному растрескиванию (КР) под напряжением. Минимальное зафиксированное радиографическим контролем время до образования трещин составляет примерно 4 года, а их рост на всю толщину стенки трубы в среднем — 7...10 лет.

Оборудование и трубопроводы в процессе эксплуатации нагружены внутренним давлением, собственным весом, усилиями от температурных перемещений. Кроме того, в сварных соединениях, выполненных без последующей термообработки, имеют место остаточные сварочные напряжения. Высокий уровень напряжений способствует коррозионному растрескиванию сталей в воде высоких параметров. Распространение этих трещин имеет ветвистый, явно выраженный межкристаллитный характер с развитием относительно оси трубопроводов в продольном и перпендикулярном направлениях, в результате чего наблюдаются большая протяженность и значительные объемы поражения металла.

Впервые подобные дефекты были обнаружены в практике эксплуатации АЭС США в сварных соединениях трубопроводов «кипящих» реакторов BWR, изготовленных из нестабилизированных сталей 304 и 316. Трубопроводы блоков BWR (ФРГ), в сварных соединениях которых также обнаружены аналогичные трещины, выполнены из

аустенитных хромоникелевых сталей 321 и 347, стабилизированных соответственно титаном и ниобием.

При эксплуатации наблюдается повреждение теплообменных труб вертикальных и горизонтальных парогенераторов АЭС. Результаты металлографических исследований характера повреждений свидетельствуют о том, что механизмом повреждения труб также является КР под напряжением (рис. 1). Повреждения теплообменных труб и трубопроводов из стали 08X18H10T наблюдали также на стадии монтажных работ на прибрежных площадках. При накоплении хлоридов вследствие конденсирования влаги из морского воздуха на поверхности труб имели место трещины в очагах локальной питтинговой коррозии.

Таким образом, проявление склонности к КР стали 08X18H10T и ей подобных аналогов (сталей 304, 316, 321 и 347) является проблемой для оборудования, работающего в контакте с водными средами.

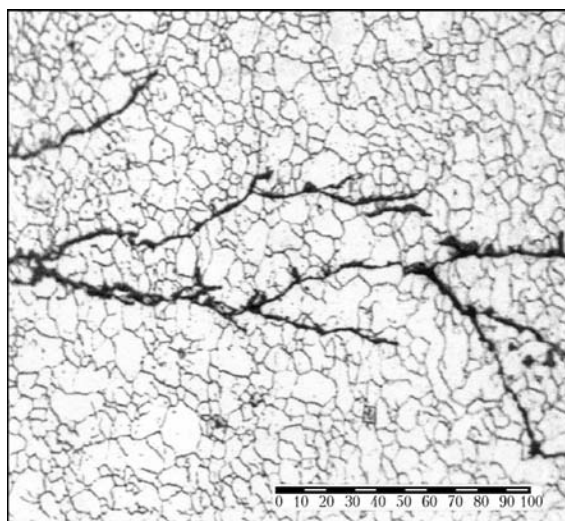


Рис. 1. Микроструктура теплообменных труб из стали 08X18H10T с характерным коррозионным растрескиванием

Методика исследований. Для определения параметров воды (температуры, содержания примесей), в наибольшей степени способствующих проявлению склонности к КР, проведены автоклавные испытания образцов из стали 08X18H10T в условиях растяжения с низкой скоростью деформации. Для последующих исследований была выбрана температура воды в автоклаве, при которой значение относительного поперечного сужения Z испытываемых образцов было минимальным. Влияние параметров теплоносителя на склонность сталей к КР исследовали также путем испытаний статически нагруженных (изогнутых на 180°) плоских U-образов в автоклаве с обесоленной водой при высоких температурах и равновесном давлении (7,5 МПа). В опытах варьировали начальную концентрацию растворенного в воде кислорода и хлор-ионов. Критерием стойкости против КР под напряжением являлось время до появления трещин. Для оценки склонности сталей к КР использовали опубликованные результаты испытаний в кипящих водных растворах, содержащих 42 % $MgCl_2$ и 40 % $CaCl_2$. Проведены металлографические исследования микроструктуры металла испытываемых образцов в зоне разрушения для выявления характера трещин.

Исследование коррозионного растрескивания стали 08X18H10T. Результаты автоклавных испытаний в воде высоких параметров в условиях растяжения с низкой скоростью деформации свидетельствуют о склонности стали 08X18H10T к замедленному деформационному КР. При этом склонность стали к этому виду коррозии проявляется при определенном сочетании температуры и концентрации растворенных в воде кислорода и хлоридов (рис. 2).

У образцов, испытанных в воде при температурах 250...340 °С, имеет место значительное снижение значения относительного сужения Z , особенно заметное при температуре 290 и 300 °С. В этих температурных условиях при начальной концентрации кислорода 7,5...8,0 мг/кг значение Z разрушенных образцов не превышает 30 %. Разрушение сопровождается образованием на цилиндрической поверхности образцов вторичных кольцевых трещин коррозионного характера. При температуре выше 300 °С значения поперечной деформации образцов до их разрушения резко возрастают — более чем на 50 %. Следует отметить, что установленные при автоклавных испытаниях значения относительного поперечного сужения образцов во всех случаях были ниже по сравнению с испытаниями при тех же температурах на воздухе.

При добавлении 5 мг/кг хлор-ионов в воду, содержащую 7,5...8,0 мг/кг кислорода, заметное снижение Z образцов наблюдается в более широком температурном интервале. Даже при 350 °С

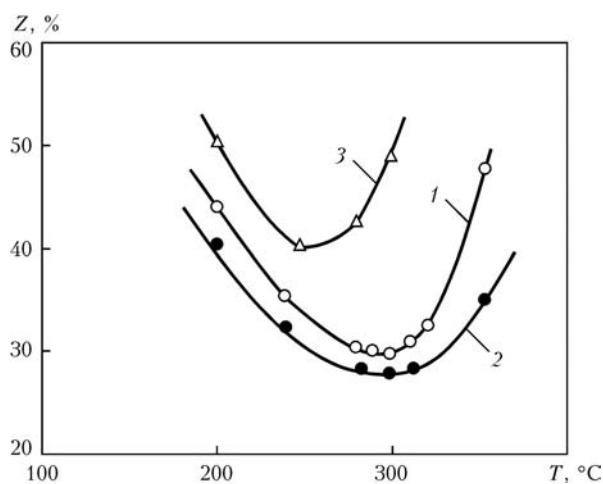


Рис. 2. Влияние кислорода и хлор-ионов на пластичность стали 08X18H10T: 1 — 7,5...8,0 мг/кг O_2 + 1 мг/кг Cl^- ; 2 — 7,5...8,0 мг/кг O_2 + 5 мг/кг Cl^- ; 3 — 3,5...4,0 мг/кг O_2 + 1 мг/кг Cl^-

присутствие ионов хлора оказывает отрицательное влияние на стойкость стали 08X18H10T против замедленного деформационного КР.

В воде с начальной концентрацией кислорода 3,5...4,0 мг/кг у стали 08X18H10T сохраняется общий характер зависимости пластичности от температуры с максимальным ее снижением при 250 °С. При этом интервал температур склонности к хрупкому разрушению сужен и сдвинут в сторону меньших значений. Существенно меньше и степень влияния среды на падение пластичности стали.

При испытаниях по ГОСТ 6032 (метод АМ) сталь 08X18H10T не проявляет склонности к межкристаллитной коррозии (МКК). Однако во всех случаях развитие трещин в участках разрушения образцов, испытанных в воде высоких параметров при растяжении с медленной скоростью деформации, носит межкристаллитный или смешанный характер. В условиях, вызывающих склонность к замедленному деформационному КР, поверхность разрушения образцов содержит большую долю хрупкого излома и очаги иницирования трещин по всему периметру сечения.

Изложенные выше результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что у стали 08X18H10T, не склонной к МКК, даже после провозирующего нагрева при 650 °С, возможно проявление склонности к межкристаллитному коррозионному разрушению (МКР) в воде высоких параметров. Эксплуатационные повреждения трубопроводов из сталей 321 и 347, не склонных к МКК вследствие наличия в их составе элементов-стабилизаторов (титана, ниобия), также обусловлены образованием межкристаллитных коррозионных трещин. Фрактографические исследования изломов металла в участках эксплуатационных повреждений трубопроводов свидетельствуют о зернограницном характере разрушения. По-

этому есть основания полагать, что автоклавные испытания в воде высоких параметров с медленной скоростью деформации близки к условиям эксплуатации трубопроводов на АЭС.

Нестабилизированные стали 304 и 316 после нагрева в температурном интервале 550...650 °С находятся в сенсбилизированном состоянии и проявляют склонность к МКК. В условиях, способствующих коррозии под напряжением, разрушение этих сталей также происходит по границам зерен, где за счет выделения карбидов и различной скорости диффузии хрома и углерода в аустените имеет место обеднение хромом приграничных участков. Поэтому МКР сварных соединений сталей 304 и 316 в трубопроводах ВВР на американских АЭС вначале связывали с МКК, так как при металлографических исследованиях металла трубопроводов в зоне повреждений на границах зерен обнаружили карбиды хрома $M_{23}C_6$. Однако скорость роста трещин в трубопроводах из этих сталей была на уровне 1...10 мм/год, что не характерно для процесса МКР.

По данным лабораторных исследований, глубина МКР в стали в состоянии сенсбилизации за 20...30 лет работы трубопроводов не должна превышать 50 мкм. Был сделан вывод, что эксплуатационные повреждения трубопроводов из стабилизированных (08X18H10T, 321, 347) и нестабилизированных (304, 316) сталей связаны с ранее не наблюдавшимся процессом — МКР, развивающимся при наличии растягивающих напряжений с большой скоростью после длительного инкубационного периода.

На рис. 3 и 4 представлены результаты автоклавных испытаний U-образов, нагруженных изгибом до напряжения $\sim R_{p0,2}$, проведенных для оценки влияния основных «активаторов» воды высоких параметров — кислорода и хлор-ионов на проявление склонности стали 08X18H10T к МКР. В чистой воде ($O_2 \leq 0,02\%$ и $Cl^- \leq 1$ мг/кг) с температурой 300 и 350 °С растрескивания образцов не наблюдали в течение 3000...3500 ч испытаний. КР образцов, испытанных в средах с повышенной концентрацией кислорода или хлор-ионов, начиналось после длительного инкубационного периода, после чего наблюдалась достаточно высокая скорость роста трещин. При выдержке после инкубационного периода в течение 250...500 ч испытанные образцы повреждались с образованием трещин глубиной более 2/3 толщины.

Введение в состав воды более 2 мг/кг кислорода даже при низком содержании хлор-ионов ($Cl^- \leq 1$ мг/кг) вызывает КР образцов через 2500...3000 ч. При повышении содержания Cl^- до 10 мг/кг КР наблюдается уже через 1000 ч. Во всех случаях трещины имеют преимущественно межкристаллитный характер и могут быть

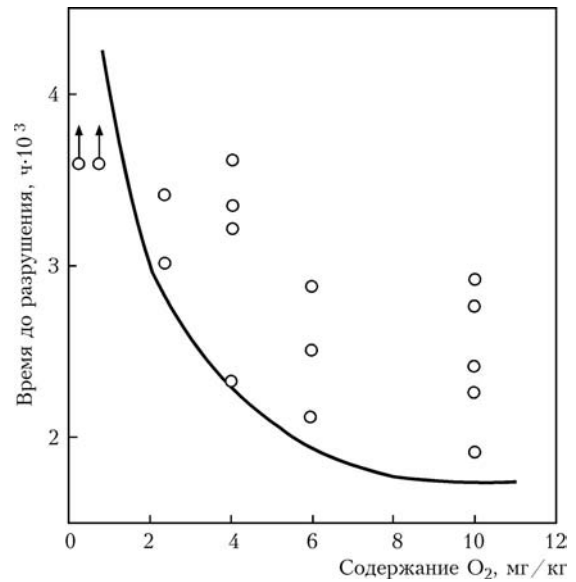


Рис. 3. Влияние кислорода на время до разрушения U-образов в воде, содержащей 1 мг/кг Cl^- , при $T = 300$ °С, $\sigma \sim R_{p0,2}$

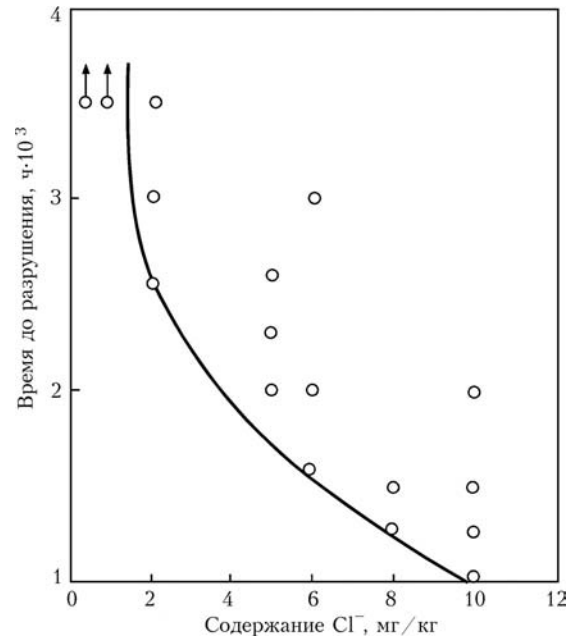


Рис. 4. Влияние хлор-ионов на время до разрушения U-образов в воде, содержащей 0,02 мг/кг O_2 , при $T = 300$ °С, $\sigma \sim R_{p0,2}$

идентифицированы как трещины, возникающие при КР под напряжением по механизму МКР.

Таким образом, нарушения водно-химического режима, связанные с повышением в воде высоких параметров содержания коррозионно-активных примесей и их накоплением на поверхности труб из хромоникелевых аустенитных сталей, могут создать условия для реализации процесса КР под напряжением.

Хромоникелевые стали с высокой стойкостью против коррозионного растрескивания. Благоприятное влияние на сопротивление хромоникелевых сталей КР оказывает наличие в их

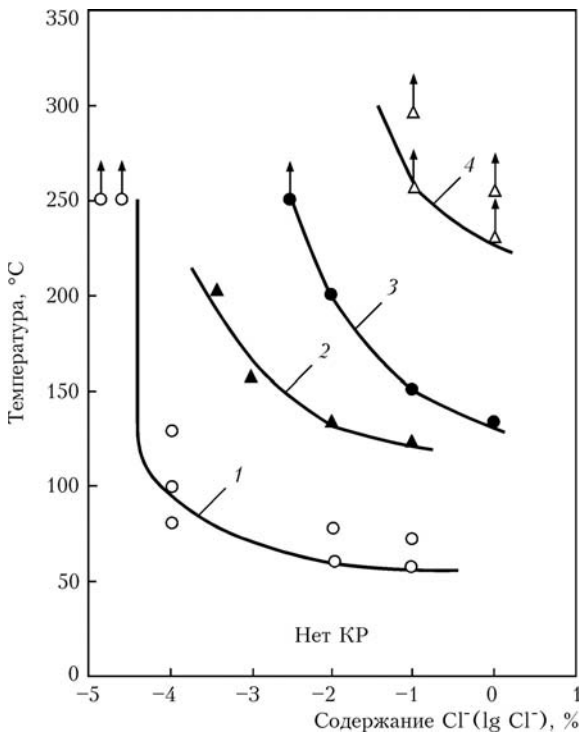


Рис. 5. Влияние содержания Cl^- на склонность сталей к коррозионному растрескиванию: 1 — 08X18H10T, 304, 316; 2 — 03X23H4; 3 — 03X22H5M3; 4 — 03X25H7M4

структуре δ -феррита. Предельные напряжения, при которых КР еще не возникает, повышаются уже при наличии 3...5 % δ -феррита. Особенно заметное повышение устойчивости наблюдается при содержании δ -феррита более 20 %. Стали со стабильной однофазной ферритной структурой (08X17T, 15X25T, 15X28 и др.) могут служить своего рода эталоном стойкости против коррозии под напряжением. При испытаниях в высокотемпературной воде, содержащей 500 мг/кг Cl^- , в ус-

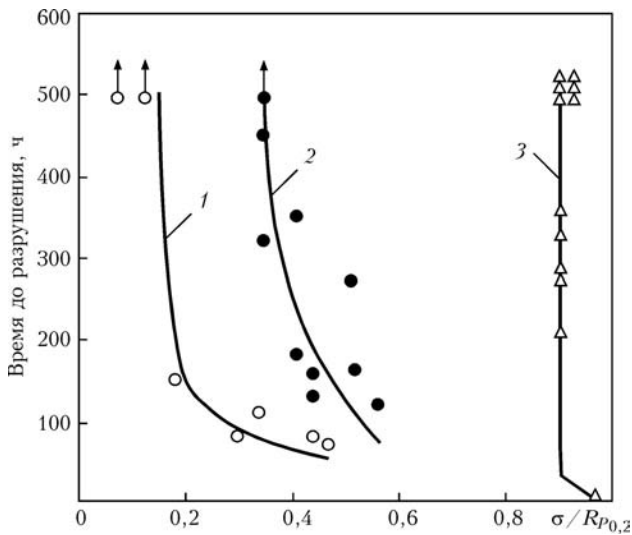


Рис. 6. Влияние уровня напряжений $\sigma/R_{p0.2}$ в U-образцах на стойкость против растрескивания сталей в кипящем водном растворе, содержащем 40 % $CaCl_2$: 1 — 08X18H10T, 321; 2 — 316; 3 — 03X22H5M3

ловиях попеременного увлажнения и осушки, образцы из таких сталей подвергаются только питтинговой коррозии, но не растрескиваются.

Применению известных ферритных сталей с обычным содержанием углерода и азота препятствует их высокая склонность к хрупкому разрушению. Хромистые ферритные стали с низким содержанием указанных примесей (до 0,015...0,020 % в сумме) отличаются высокой пластичностью и ударной вязкостью. Среди них следует отметить стали ЭП 882-ВИ и ЭП 904-ВИ, начинающие находить применение в энергетическом машиностроении.

Обеспечение долговечности трубных систем возможно при использовании для их изготовления хромоникелевых аустенитно-ферритных (дуплексных) сталей, основу структуры которых составляют две фазы — аустенит и феррит. Количество каждой из них обычно находится в пределах 40...60 %. Аустенитно-ферритные стали 08X22H6T (ЭП-53), 08X21H6M2T (ЭП-54), S32304 (03X23H4), S31803 (03X22H5M3), S32750 (03X25H7M4) и др. отличаются высокой общей коррозионной стойкостью, не склонны к КР под напряжением, питтинговой и щелевой коррозии в хлорсодержащих средах, имеют высокие значения пределов прочности и текучести при удовлетворительной пластичности и ударной вязкости, хорошей свариваемости.

На рис. 5 представлены результаты автоклавных испытаний U-образцов с постоянным нагружением в нейтральных хлоридных растворах, показавшие хорошую корреляцию с наблюдаемыми случаями коррозионного «поведения» изделий, из аустенитных и аустенитно-ферритных сталей. Во всем исследованном диапазоне концентраций Cl^- аустенитно-ферритные стали 03X23H4, 03X22H5M3 и 03X25H7M4 имели по сравнению со сталями 08X18H10T и 316 несомненные преимущества в стойкости против КР при напряжениях, близких к $R_{p0.2}$. О преимуществах аустенитно-ферритных сталей свидетельствуют также результаты испытаний в кипящем водном растворе, содержащем 40 % $CaCl_2$ (рис. 6).

Повышение содержания никеля в хромоникелевых сталях с аустенитной структурой увеличивает их стойкость против КР в высокотемпературной воде. Минимальные концентрации никеля, обеспечивающие устойчивость сталей к КР, зависят от многих факторов: длительности эксплуатации изделий, характера и степени агрессивности среды, характеристик напряженно-деформированного состояния, а также содержания в сталях остальных легирующих элементов.

На рис. 7 приведены результаты исследований влияния никеля на устойчивость сталей к КР в кипящем водном растворе, содержащем 42 %

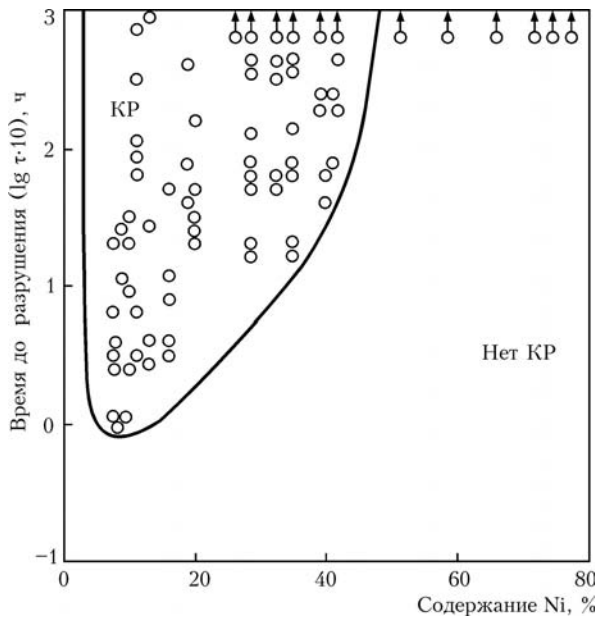


Рис. 7. Влияние содержания никеля на склонность нержавеющей сталей и сплавов к коррозионному растрескиванию в кипящем водном растворе, содержащем 42 % $MgCl_2$

$MgCl_2$. Эти результаты можно использовать для прогноза коррозионной стойкости конкретных марок сталей в воде высоких параметров.

В конструкциях парогенераторов повышенной надежности реакторных установок нового поколения необходимо обеспечение долговечности трубных систем, главным образом, стойкости теплообменных труб против коррозионных разрушений. Одним из возможных путей увеличения ресурса парогенераторов является применение для теплообменных труб сталей 03X21H32M3Б (ЧС-33), N08020 (02X20H35Mo3), N08825 (02X22H40Mo3), обладающих значительно большей стойкостью против хлоридного КР в эксплуатационных условиях по сравнению с применяемой в настоящее время сталью 08X18H10Т.

Перспективно применение стали 03X21H32M3Б (ЧС-33). В связи с повышенным содержанием никеля ($\geq 32\%$) сталь обладает существенно большим иммунитетом против КР. Низкая концентрация углерода позволяет обеспечить стали стойкость против МКК при содержании ниобия 0,9...1,2% в широком температурном интервале провоцирующего нагрева, а легирование молибденом — повышенную стойкость против питтинговой коррозии. Сталь 03X21H32M3Б (ЧС-33) и ее зарубежные аналоги освоены в трубном производстве необходимого для парогенераторов сортамента.

Проведенные в ЦНИИ КМ «Прометей» испытания в кипящем водном растворе, содержащем 42 % $MgCl_2$, свидетельствуют о возможности значительного повышения стойкости против КР теплообменных труб парогенераторов при использовании для их изготовления стали

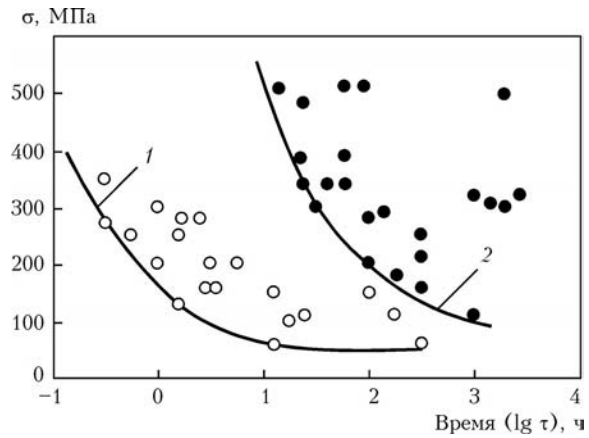


Рис. 8. Стойкость сталей против коррозионного растрескивания в кипящем водном растворе, содержащем 42 % $MgCl_2$: 1 — 08X18H10Т; 2 — 03X21H32M3Б

03X21H32M3Б (ЧС-33) (рис. 8). Разрушение образцов из этой стали проходило при значительно больших нагрузках и в течение более длительного периода испытаний.

В НПО ЦНИИТМАШ проведены испытания стали 06X20H35Б (близкой по составу к марке 03X21H32M3Б) в воде высоких параметров при температурах 320 и 350 °С с различным содержанием кислорода и хлор-ионов. Эти испытания подтвердили значительное повышение стойкости против КР при введении в состав сталей никеля в количестве 30% и более.

Выводы

1. Эксплуатационные повреждения трубопроводов и теплообменных труб из хромоникелевой аустенитной стали 08X18H10Т и близких ей зарубежных аналогов вызваны процессом МКР вследствие совокупного влияния коррозионных свойств среды — воды высоких параметров и напряжений от рабочего давления и технологических нагрузок при изготовлении и монтаже.

2. Кислород и хлор-ионы оказывают отрицательное влияние на стойкость к КР сталей в высокотемпературной воде в условиях высоких напряжений, особенно заметное при 290 и 300 °С. МКР в воде высоких параметров наблюдается у хромоникелевых аустенитных сталей, склонных и стойких к МКР, что позволяет отнести его к особому виду коррозионного поражения металла.

3. Трещины, образующиеся в образцах при автоклавных испытаниях в воде высоких параметров с отклонениями по содержанию кислорода и хлор-ионов, идентичны эксплуатационным трещинам в поврежденных трубопроводах и теплообменных трубах. Они имеют явно выраженный межкристаллитный характер развития, а процесс растрескивания — длительный инкубационный период с высокой последующей скоростью роста трещин.

4. Обеспечение долговечности трубных систем возможно при использовании для их изготовления вместо хромоникелевых аустенитных сталей типа 18-10, 17-13-3:

аустенитно-ферритных (дуплексных) сталей, основу структуры которых составляют две фазы — аустенит и феррит, отличающиеся высокой общей коррозионной стойкостью, не склонных к КР под напряжением, питтинговой и щелевой коррозии в хлорсодержащих средах;

The results of investigations of effect of oxygen and chlorine-ions on the susceptibility to corrosion cracking of chromium-nickel austenite steels in high- parameter water are given. For separate steels the results of tests in boiling water solutions containing 42 % $MgCl_2$ and 40 % $CaCl_2$ are given. The possibility for increase in service life of equipment and pipelines of reactor plants using austenite steels with high content of nickel and austenite-ferrite (duplex) steels due to their much higher resistance against corrosion cracking in cooling water media is shown.

Поступила в редакцию 17.03.2008

УДК 624.001.2

ПРОБЛЕМЫ ПРОДЛЕНИЯ РЕСУРСА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

П. И. КРИВОШЕЕВ, Ю. С. СЛЮСАРЕНКО, И. Г. ЛЮБЧЕНКО, кандидаты техн. наук
(Гос. научно-исслед. ин-т строительных конструкций, г. Киев, Украина)

Рассмотрены проблемы наработки нормативно-правовой базы по обеспечению ресурса строительных объектов и разработки методов оценки ресурса конструкций, зданий и сооружений с учетом физико-механических свойств материалов, техногенных и природных воздействий.

Ключевые слова: строительные конструкции, условия эксплуатации, износ, нормирование ресурса, безопасность эксплуатации, технологии и материалы

Строительная отрасль Украины переживает время мощного роста. Особенностью ее развития на современном этапе является решение ряда научно-технических проблем и создание нормативных документов, которые относятся к вопросам нормирования ресурса и безопасности эксплуатации строительных объектов, а именно:

– большой износ существующих строительных объектов, большая часть которых эксплуатируется 40...50 и более лет;

– существенные изменения условий эксплуатации многих зданий и сооружений, вызванные изменениями их назначения, реконструкциями, периодическими заменами технологического оборудования, внутренних и внешних инженерных сетей;

– общее повышение нагрузок и воздействий, которые влияют на строительные конструкции при эксплуатации зданий и сооружений;

– внедрение новых технологий и конструкционных материалов (в частности, расширение моно-

высоконикелевых аустенитных сталей. Повышение содержания никеля в хромоникелевых сталях с аустенитной структурой увеличивает их стойкость против КР в высокотемпературной воде. Для теплообменных труб парогенераторов реакторных установок нового поколения перспективным материалом является высоконикелевая сталь 03X21H32M3B (ЧС-33).

литно-каркасного строительства, новых видов арматурного проката, бетонов и добавок к ним, новых систем ограждения конструкций и др.);

– острая необходимость в интенсивном возведении социального жилищного фонда;

– развитие новых видов строительных объектов: высотных домов, многоэтажных подземных сооружений, транспортных сооружений большого размера;

– освоение территорий, мало пригодных для застройки (оползневые склоны, над горнорудными выработками, территории подтопления, береговая зона рек и морей и др.);

– возведение многоэтажных домов и домов большого размера, надземных и подземных сооружений в плотной городской застройке.

По инициативе Президента Национальной академии наук Украины Б. Е. Патона [1] понятие ресурса в последние годы употребляется также и в строительстве.

Под ресурсом (фр. resources — способы, запасы, возможности, источники) технического объекта подразумевают его суммарную наработку (для строительного объекта в годах) от начала эксплуатации или обновления после ремонта к переходу в граничное состояние [2]. По результатам кон-