

*Раздел четвертый*  
**ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ  
И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

УДК 621.039;620.19

**ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ 20  
ОТ КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННОГО ИЗНОСА  
В СРЕДЕ ВТОРОГО КОНТУРА ВВЭР-1000**

*Л.С. Ожигов<sup>1</sup>, Г.Н. Карتماзов<sup>1</sup>, И.Ю. Добровольская<sup>2</sup>, Ю.А. Богатырев<sup>2</sup>,  
А.С. Митрофанов<sup>1</sup>, В.И. Змий<sup>1</sup>, В.В. Кунченко<sup>1</sup>, А.А. Андреев<sup>1</sup>, Н.Ф. Карцев<sup>1</sup>,  
Н.Д. Рыбальченко<sup>1</sup>, И.М. Короткова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: ozhigov@kipt.kharkov.ua; тел. +38(057)336-65-53;*

<sup>2</sup>*ОП ЗАЭС, Энергодар, Украина*

Для защиты от коррозии применялись покрытия, полученные методами хромирования, азотирования, а также покрытия сложного состава типа TiN и (TiMo)N. В этой статье представлены результаты исследований коррозионно-эрозионных испытаний и металлографический анализ образцов. Определены наиболее перспективные из исследованных типы покрытий и способы их нанесения.

### ВВЕДЕНИЕ

На АЭС наиболее частые нештатные ситуации с внеплановыми остановами и ремонтом, как показывает анализ литературных данных, происходят из-за коррозионно-эрозионного износа (КЭИ) трубопроводов и элементов оборудования водопарового тракта [1–4]. На энергоблоках с реакторами ВВЭР-1000 большая часть трубопроводов и оборудования второго контура изготовлена из низкоуглеродистых сталей марок 15, 17, 20. Обеспечение проектных технико-экономических показателей достигается при работе в жестких условиях по давлениям и скоростям потоков пароводяной среды, что обуславливает повышенные темпы КЭИ, особенно в местах гибов и сварных соединений. В связи с этим актуальной является проблема повышения надежности трубопроводов из сталей ферритоперлитного класса путем разработки эффективных способов снижения КЭИ. Одним из возможных путей решения этой проблемы представляется использование защитных коррозионно-эрозионно стойких покрытий на рабочих поверхностях в местах повышенного износа. В настоящей работе рассмотрены некоторые типы покрытий, являющиеся перспективными для защиты ферритоперлитной стали в условиях второго контура, способы нанесения таких покрытий, наиболее значимые свойства, а также результаты испытаний образцов с покрытиями в натуральных условиях второго контура.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве материала, защищенного от КЭИ с помощью покрытий, была использована ферритоперлитная сталь марки 20 [5], из которой изготовлена большая номенклатура трубопроводов и оборудования конденсатно-питательного тракта АЭС с ВВЭР-1000. Для защиты от коррозии применялись

покрытия, полученные методами хромирования, азотирования, а также покрытия сложного состава типа TiN и (TiMo)N. Образцы для испытаний и исследований представляли собой кольца из стали 20 диаметром 20 мм, толщиной 4 мм с отверстием диаметром 6 мм. Выбранная для испытаний форма образцов отвечала возможностям изготавливать из них сборки для коррозионно-эрозионных испытаний и проведения металлографических исследований.

Покрытия наносили с одной стороны кольца, другая сторона без покрытия служила контрольной при сопоставлении результатов испытаний.

Нанесение покрытий осуществляли методами активированного диффузионного насыщения, вакуумного дугового разряда, ионно-плазменного азотирования [6, 7]. Процессы проводили в вакууме при остаточном давлении не выше  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Из образцов с различными покрытиями были изготовлены сборки, установленные в штатный контейнер, который размещался в водной среде второго контура таким образом, что условия воздействия среды на все образцы были одинаковыми. Коррозионно-эрозионные испытания проводились во внутреннем объеме деаэрационного бака RL22B01 на энергоблоке №1 Запорожской АЭС.

Условия испытаний: температура – 164 °С, давление – 6,0 кгс/см<sup>2</sup>; скорость потока (расход) – 3100 м<sup>3</sup>/ч; состав среды – рН – 9,12...9,15 ед., удельная электропроводность – 0,18 мксм/см<sup>2</sup>, концентрация: кислорода – 0,2...0,4 мг/дм<sup>3</sup>, гидразина – 1,0...2,0 мг/дм<sup>3</sup>, морфолина – 4,0...5,0 мг/дм<sup>3</sup>, железа – 2,0...2,5 мг/дм<sup>3</sup>, меди – 1,0 мг/дм<sup>3</sup>, нефтепродуктов – 10,0...15,0 мг/дм<sup>3</sup>; время – 7500 ч.

После длительной выдержки в среде второго контура образцы извлекали и разрезали на полукольца (рис. 1), которые подвергались металлографическому и рентгеноструктурному анализам.

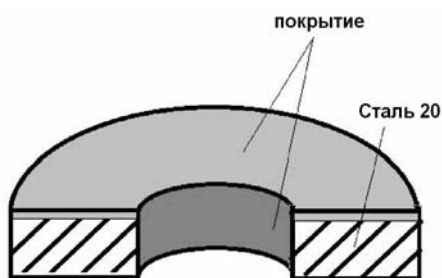


Рис. 1. Образец с защитным покрытием

Определяли наличие и характер износа образцов, проводили визуально сопоставительный анализ эффективности действия покрытий, проверяли наличие дефектов в защитных слоях и возможности их дальнейшей работы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качество защитных покрытий оценивали исходя из требований работы во втором контуре: покрытия должны иметь хорошее сцепление со сталью, недопустимо отслаивание, по крайней мере, в области упругих деформаций, поверхность покрытий должна быть гладкой и не вносить дополнительного сопротивления потоку пароводяной смеси, при этом защитные покрытия должны обеспечивать повышенную износостойкость.

**Покрытия на основе хромовых составов.** Хромирование стали 20 осуществляли путем диффузионного насыщения образцов хромом при температуре  $\sim 1200$  °С, при этом имело место перераспределение элементов и изменение фазового состояния в приповерхностной зоне стали. В результате встречной диффузии углерода на поверхности образца образуется слой карбида  $Cr_{23}C_6$  толщиной около 10 мкм, под которым на глубине около 60 мкм расположен слой  $Fe_xCr$ . Далее на глубину более 500 мкм распространяется обедненная углеродом зона феррита без перлитной составляющей (рис. 2) с твердостью ферритных зерен  $H_v \sim 95$  кг/мм<sup>2</sup> (при нагрузке 25 г).

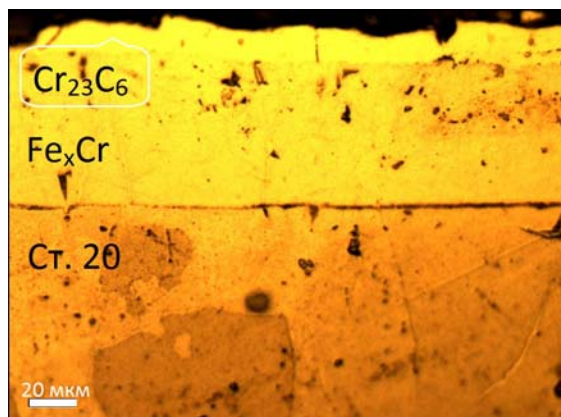


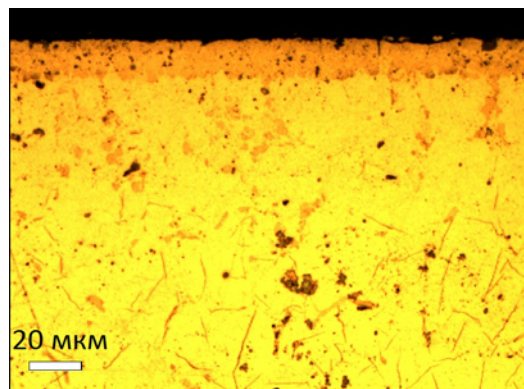
Рис. 2. Сталь 20 с хромовым покрытием

Существенные изменения, связанные с перераспределением углерода, отмечаются на глубине металла до  $\sim 2$  мм под покрытием: ферритоперлитная структура содержит меньше перлитной составляющей ( $\sim 6$  % вместо  $9...10$  % в исходном состоянии),

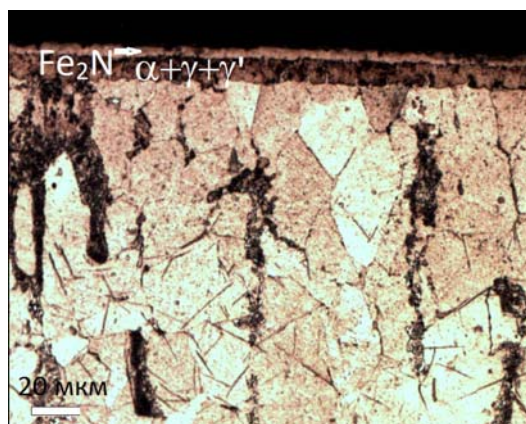
при этом твердость феррита составляет  $H_v \sim 90...100$  кг/мм<sup>2</sup>. Нанесение хромовых покрытий сопровождается процессами рекристаллизации и отжига, величина зерна при этом возрастает до 200 мкм, тогда как в исходной стали она составляет  $50...100$  мкм. Это приводит к изменению механических свойств стали, а именно, к уменьшению предела прочности и увеличению относительного удлинения приблизительно на 30 %. Последующая закалка образцов с покрытиями приводит к восстановлению их механических свойств.

**Азотирование.** Азотирование является распространенным методом химико-термической обработки, который широко применяется для повышения твердости рабочих поверхностей стальных изделий, износостойкости и повышения коррозионной стойкости в воде и водяном паре. Наиболее эффективным азотирование является для легированных сталей, содержащих хром, молибден, ванадий, с которыми азот образует нитриды типа  $Cr_2N$ ,  $Mo_2N$ ,  $VN$  [8]. Обычно азотирование проводят в атмосфере аммиака ( $NH_3$ ), в результате распада которого образуется атомарный азот. В нашем случае для азотирования ферритоперлитной стали в качестве среды использовалась азотная плазма, образующаяся в вакуумном разряде, при этом вместе с нейтральными атомами присутствовали ионы азота.

Характерные участки азотированной стали 20 показаны на рис. 3.



а



б

Рис. 3. Сталь 20 с азотированным слоем: а – шлиф без травления; б – микроструктура азотированной стали 20

На шлифе без травления (см. рис. 3,а) от поверхности образца виден тонкий (около 10 мкм) азотированный слой без резкой границы раздела с основой. При травлении на микроструктуре видно, что слой состоит из двух структурных составляющих (см. рис. 3,б). Они представляют собой нитрид железа  $Fe_2N$  и эвтектоидную смесь ( $\alpha+\gamma+\gamma'$ ) согласно тройной диаграмме состояния системы железо–углерод–азот.

На глубину до 400 мкм под покрытием распространяется зона  $\alpha$ -азотистого феррита с выделениями избыточной по азоту фазы. Выделения образуются как внутри, так и по границам зерен; при этом создаются эффекты утолщенных границ (см. рис. 3,б).

Микротвердость азотированного слоя составляет 450...500 кг/мм<sup>2</sup>. В зоне  $\alpha$ -азотистого феррита зерна соответствуют твердости феррита исходной стали ( $H_V^{25} = 125$  кг/мм<sup>2</sup>). В местах выхода выделений твердость повышается до 160 кг/мм<sup>2</sup>.

**Покрyтия на основе нитридов титана.** Нитридные покрытия типа TiN, (TiMo)N наносили вакуумно-дуговым методом в среде разреженного азота с использованием титана и молибдена в качестве распыляемых электродов.

Характерный участок поперечного шлифа образца стали 20 с покрытием TiN показан на рис. 4,а (без травления). Толщина слоя TiN составляет 10...11 мкм. Покрытие отличается равномерностью и хорошим сцеплением с основой. Участок поперечного шлифа с травлением показан на рис. 4,б.

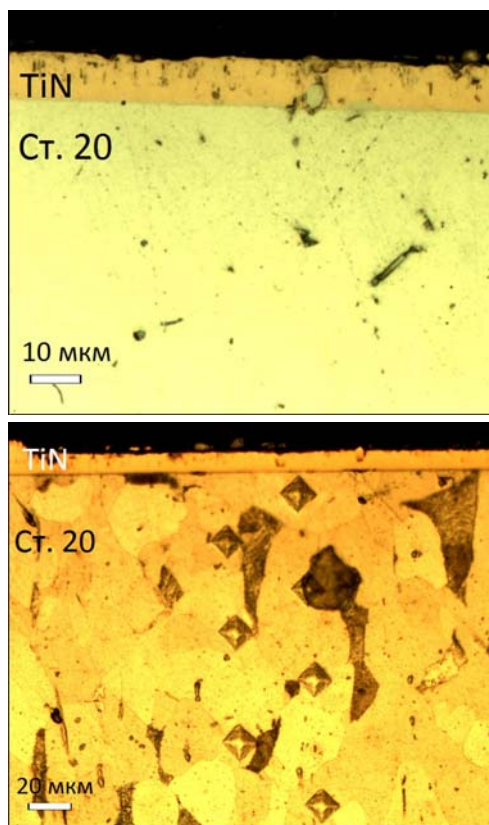


Рис. 4. Покрытие TiN на стали 20:  
а – шлиф без травления; б – микроструктура  
стали 20 с покрытием TiN

Микроструктура под покрытием не отличается от микроструктуры исходной стали и имеет феррито-перлитное строение с зернами перлита, вытянутыми вдоль направления прокатки материала. Такая структура наблюдается по всему образцу, включая область под покрытием.

Микротвердость стали под покрытием совпадает с твердостью исходной стали и составляет около  $H_V^{25} = 170$  кг/мм<sup>2</sup> по ферритным зернам и  $H_V^{25} = 230...260$  кг/мм<sup>2</sup> по перлитным.

**Комбинированные покрытия.** Многослойные покрытия наносили для получения хорошего сцепления со сталью за счет хромовых или азотированных промежуточных слоев и повышенной износостойкости поверхности вследствие высокотвердых слоев нитридов титана. Образцы стали 20 предварительно обрабатывали методами диффузионного хромирования или ионно-плазменного азотирования, а затем наносили вакуумно-дуговым методом слои TiN или (TiMo)N. Характерные участки поперечных шлифов комбинированных покрытий на стали показаны на рис. 5.

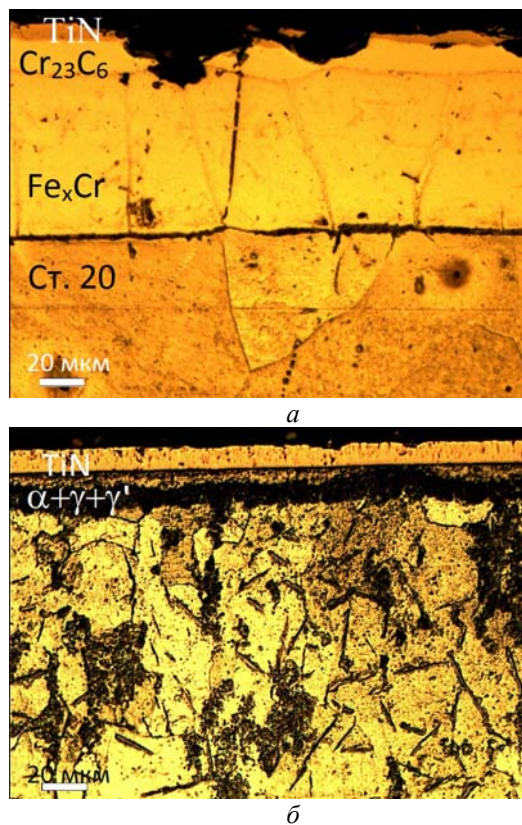
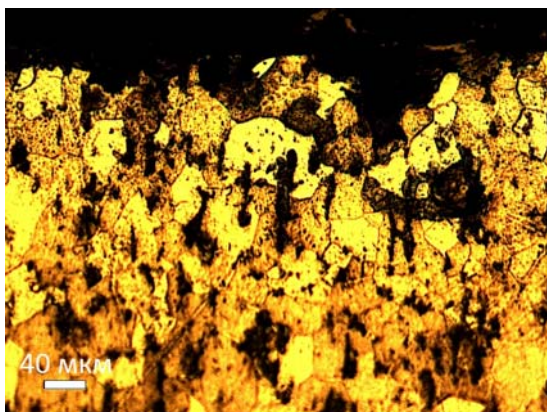


Рис. 5. Микроструктура стали 20 с комбинированными покрытиями: а – слой (TiMo)N на хромированной стали 20; б – слой TiN на азотированной стали 20

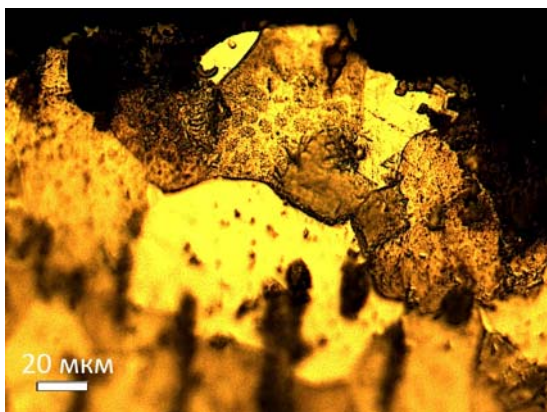
Из рисунка видно, что металл под комбинированными покрытиями имеет такую же микроструктуру, как и под хромовыми и нитридными (см. рис. 2 и 3 соответственно). Для случая слоев TiN на нитридах железа наблюдаются эффекты отделения покрытий от стальной основы, по-видимому, из-за различия коэффициентов теплового расширения (см. рис. 5,б). В случае же слоев (TiMo)N на карбиде

хрома (см. рис. 5,а) имеются участки сколов в покрытиях после проведения коррозионных испытаний образцов, а также в процессе изготовления микрошлифов из-за высокой твердости ( $H_{\mu} = 2000 \dots 2500 \text{ кг/мм}^2$ ) и хрупкости этих покрытий.

**Сопоставительные испытания образцов с покрытиями и без них** в условиях среды второго контура энергоблока ВВЭР-1000 показали, что сталь 20 без покрытий подвержена интенсивному КЭИ. На рис. 6 показаны микрошлифы прокорродированного металла вблизи поверхности образца после испытаний и участок с характерным эксплуатационным износом.



а



б

Рис. 6. Микроструктура стали 20 у поверхности образцов после испытаний: а – объемная коррозия металла; б – коррозионно-эрозионный износ поверхности

Из рисунка можно видеть, что поверхность стали сильно изъедена, имеются признаки язвенной коррозии и эрозионного выноса продуктов, коррозия распространилась в глубь металла с образованием пористости, за счет чего изменился характер микроструктуры металла в сравнении с исходным.

Микротвердость стали 20 снизилась до  $H_V^{25} = 140 \text{ кг/мм}^2$  по ферритным зернам и до  $H_V^{25} = 180 \text{ кг/мм}^2$  по перлитным на глубину  $\sim 200 \text{ мкм}$  от поверхности.

Результаты исследований свидетельствуют о нестабильном состоянии стали 20 в рабочих условиях второго контура ВВЭР-1000, об активном протека-

нии процессов КЭИ, которые в критических местах трубопроводов (соединения, гибы, выступы и т. д.) могут вызвать непрогнозируемый износ металла с утонением стенок конструкций, что, в конечном счете, снижает их эксплуатационный ресурс. Этим можно объяснить имеющиеся многочисленные примеры износа ферритоперлитных сталей в трубопроводах с высокими параметрами, причем это отмечают для АЭС с реакторами как типа ВВЭР, так и типа PWR [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Испытания образцов с отобранными видами покрытий и последующие исследования показали, что все испытанные покрытия обеспечивают защиту стали 20 от КЭИ, что можно видеть по ровной неокисленной поверхности металла под покрытиями, в отличие от поверхности незащищенной стали.

Возможность применимости тех или иных покрытий в каждом конкретном случае будет определяться, по-видимому, не различием защитных свойств этих покрытий в среде второго контура, а особенностями технологий их получения. Все исследованные покрытия были получены вакуумными методами. Это обстоятельство сразу же вносит ограничения в протяженность и габаритные размеры покрываемых объектов. Таким образом, несмотря на высокие защитные качества покрытий, способы получения обуславливают их применимость для ограниченных участков оборудования или трубопроводов. Кроме этого, покрытия, полученные путем термодиффузионного хромирования, в связи со значительным ростом размеров зерен и перераспределением элементов с изменением фазового состояния в приповерхностном слое стали могут быть не приемлемыми для трубопроводов. При этом следует отметить, что в случае необходимости метод вакуумного активированного диффузионного насыщения может быть разработан и для длинномерных изделий.

Азотирование в вакуумном разряде, а также нанесение нитридов вакуумно-дуговым методом не требуют высокотемпературного нагрева образцов, в результате чего сохраняются микроструктура и механические свойства стали под покрытиями. В этих способах есть проблема получения равномерных покрытий, так как для этого требуется четкое согласование разрядных электродов с конфигурацией покрываемых объектов, однако эти способы представляются наиболее перспективными для защиты участков трубопроводов по технологическим и экономическим причинам.

Как показали результаты испытаний, применение комбинированных покрытий с особотвердыми слоями для защиты стали 20 целесообразно, так как повышение износостойкости замечено не было, но при этом отмечаются эффекты скалывания и отслоения в поверхностных слоях.

Таким образом, в результате проведенных испытаний и исследований было показано, что коррозионно-эрозионный износ стали 20 в условиях второго контура АЭС с ВВЭР-1000 можно предотвратить за счет применения защитных покрытий, полученных

вакуумными методами диффузионного насыщения, дугового разряда, ионно-плазменного азотирования. Определены наиболее перспективные из исследованных типы покрытий и способы их нанесения. Отмечены проблемы применения покрытий в реальных трубопроводах АЭС.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г.В. Томаров. Эрозия-коррозия конструкционных материалов // *Теплоэнергетика*. 1989, №7, с. 33-38.
2. В.И. Бараненко, Н.Н. Давиденко и др. Эрозионно-коррозионный износ металла входных участков змеевиков подогревателей на АЭС // *Атомная энергия*. 1995, т.78, в. 26, с. 83-87.
3. Л. Ожигов, А. Митрофанов, Є. Крайнюк, А. Бажуков, П. Мельник. Експлуатаційне зношування трубопроводів другого контуру енергоблоків ВВЕР-1000 // *Вісник Тернопільського національного технічного університету*. 2013, №1(69), с. 55-62.
4. С.М. Полищук, А.А. Манузин. Анализ исследований эрозионно-коррозионного износа трубо-

проводов АЭС // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2007, в. 1/3 (25).

5. ГОСТ 1050-88. *Сталь качественная и высококачественная. Сортовой и фасонный прокат, калиброванная сталь*. М.: Издательство стандартов, 1996.

6. В.И. Змий, С.Г. Руденький. *Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 158 с.

7. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 318 с.

8. Ю.М. Лахтин. *Основы металловедения*. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1957, 458 с.

9. В.И. Бараненко, Б.И. Нигматулин, Т.Е. Щедеркина и др. Эрозионно-коррозионный износ оборудования атомных электростанций // *Атомная техника за рубежом*. 1995, №8, с. 9-13.

*Статья поступила в редакцию 14.08.2013 г.*

#### ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ СТАЛІ 20 ВІД КОРОЗІЙНО-ЕРОЗІЙНОГО ЗНОШУВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ ДРУГОГО КОНТУРА ВВЕР-1000

*Л.С. Ожигов, Г.М. Карتماзов, І.Ю. Добровольська, Ю.О. Богатирев, А.С. Митрофанов, В.І. Змій, В.В. Кунченко, А.А. Андреев, М.Ф. Карцев, Н.Д. Рибальченко, І.М. Короткова*

Для захисту від корозії застосовувалися покриття, отримані методами хромування, азотування, а також складні покриття типу TiN і (TiMo)N. У цій статті представлено результати корозійно-ерозійних випробувань та металографічний аналіз зразків. Визначено найбільш перспективні типи покриттів та способи їх нанесення.

#### COATINGS TO PROTECT GRADE 20 STEEL AGAINST CORROSION-EROSION WEAR IN THE WWER -1000 SECONDARY COOLANT CIRCUIT MEDIUM

*L.S. Ozhigov, G.N. Kartmazov, I.Yu. Dobrovol'skaya, Yu.A. Bogatyryov, A.S. Mitrofanov, V.I. Zmij, V.V. Kunchenko, A.A. Andreev, N.F. Kartsev, N.D. Rybal'chenko, I.M. Korotkova*

To protect against corrosion, we used the coatings produced by the methods of chrome-plating, nitriding, and also, the coatings of complex composition such as TiN and (TiMo)N. The results of studies of corrosion-erosion test and metallographic analysis are presented. The most promising types of coatings have been selected out of the ones studied; the methods of their application have been determined.