

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. Ожигов¹, Г.Н. Карتماзов¹, И.Ю. Добровольская², Ю.А. Богатырев²,
А.С. Митрофанов¹, В.И. Змий¹, В.В. Кунченко¹, А.А. Андреев¹, Н.Ф. Карцев¹,
Н.Д. Рыбальченко¹, И.М. Короткова¹*

¹*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

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

²*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/см²; скорость потока (расход) – 3100 м³/ч; состав среды – рН – 9,12...9,15 ед., удельная электропроводность – 0,18 мксм/см², концентрация: кислорода – 0,2...0,4 мг/дм³, гидразина – 1,0...2,0 мг/дм³, морфолина – 4,0...5,0 мг/дм³, железа – 2,0...2,5 мг/дм³, меди – 1,0 мг/дм³, нефтепродуктов – 10,0...15,0 мг/дм³; время – 7500 ч.

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

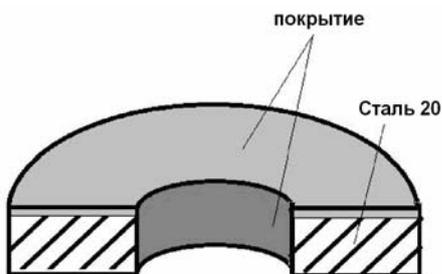


Рис. 1. Образец с защитным покрытием

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 ~ 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/мм² (при нагрузке 25 г).

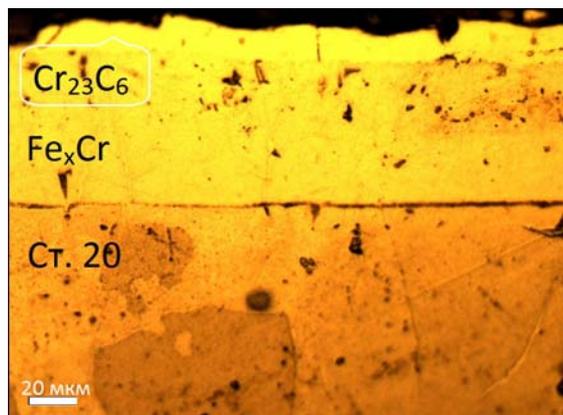


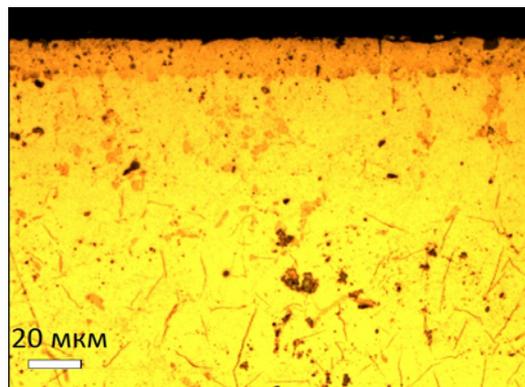
Рис. 2. Сталь 20 с хромовым покрытием

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

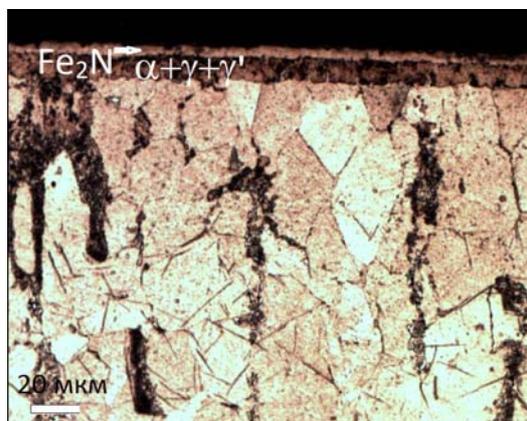
при этом твердость феррита составляет $H_v \sim 90...100$ кг/мм². Нанесение хромовых покрытий сопровождается процессами рекристаллизации и отжига, величина зерна при этом возрастает до 200 мкм, тогда как в исходной стали она составляет $50...100$ мкм. Это приводит к изменению механических свойств стали, 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 α -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/мм². В зоне α -азотистого феррита зерна соответствуют твердости феррита исходной стали ($H_V^{25} = 125$ кг/мм²). В местах выхода выделений твердость повышается до 160 кг/мм².

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.

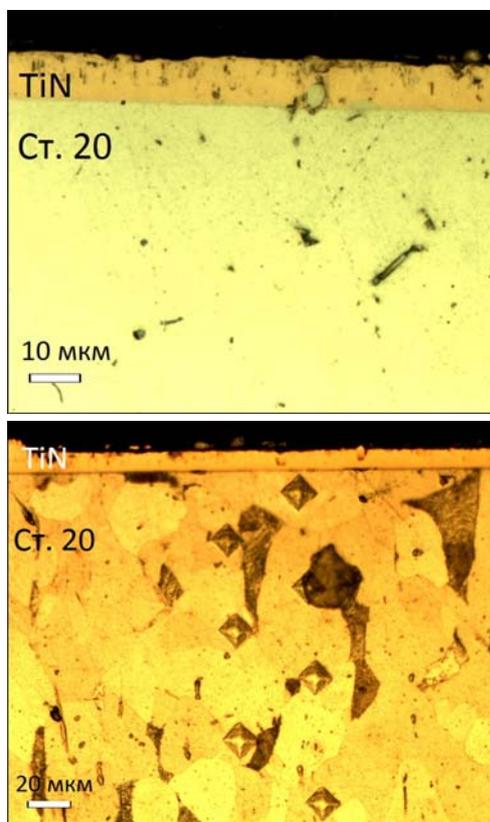


Рис. 4. Покрытие TiN на стали 20:
а – шлиф без травления; б – микроструктура
стали 20 с покрытием TiN

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/мм² по ферритным зернам и $H_V^{25} = 230...260$ кг/мм² 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.

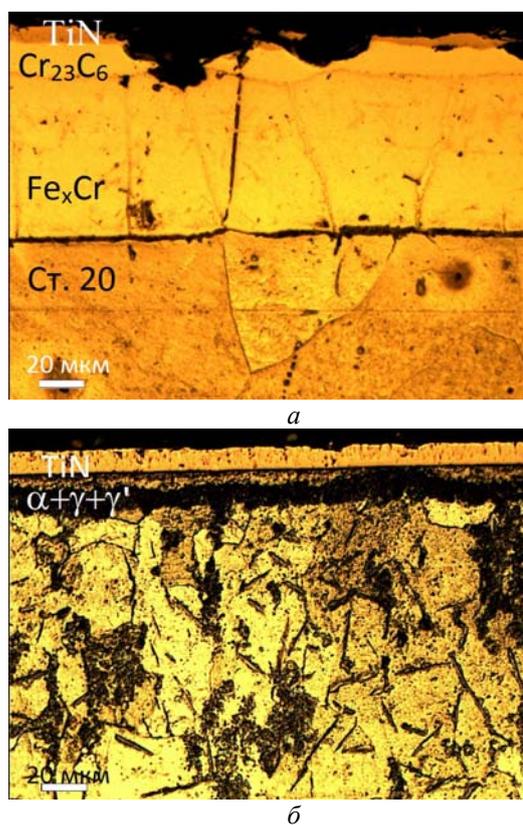
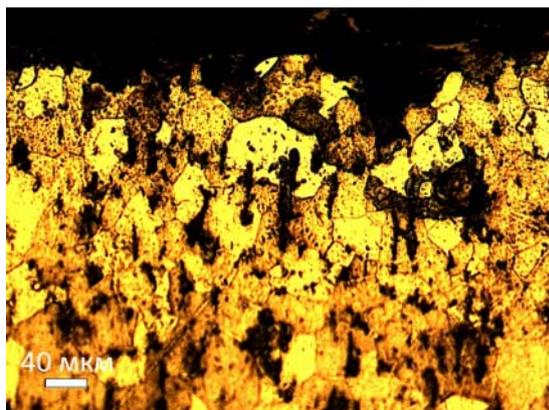


Рис. 5. Микроструктура стали 20 с комбинированными покрытиями: а – слой (TiMo)N на хромированной стали 20; б – слой TiN на азотированной стали 20

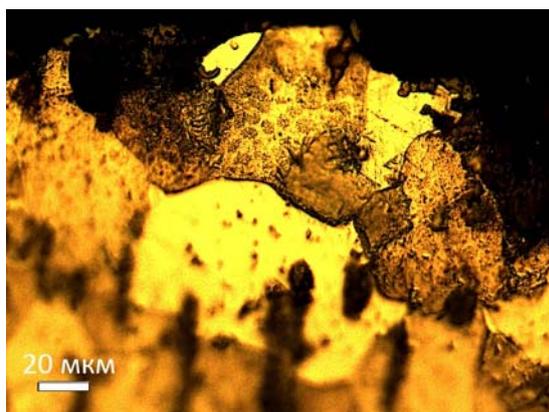
Из рисунка видно, что металл под комбинированными покрытиями имеет такую же микроструктуру, как и под хромовыми и нитридными (см. рис. 2 и 3 соответственно). Для случая слоев TiN на нитридах железа наблюдаются эффекты отделения покрытий от стальной основы, по-видимому, из-за различия коэффициентов теплового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