

Раздел второй

МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ И БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

УДК 621.311.25; 620.19

ВЛИЯНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НА РЕСУРС ТРУБОПРОВОДОВ АЭС

Л.С. Ожигов, А.С. Митрофанов, Н.Д. Рыбальченко,

Е.А. Крайнюк, Р.Л. Василенко, С.В. Шрамченко

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина*

E-mail: mitrofanov_as@ukr.net; факс +38(057)349-10-35, тел. +38(057)335-65-53

Определены причины повышенного износа труб после модернизации трубопровода системы технического водоснабжения ответственных потребителей и установлена природа локальной коррозии низколегированных трубных сталей на примере стали типа Ст20. Результаты исследований указывают на необходимость контроля количества неметаллических включений при замене или модернизации трубопроводов, изготовленных из низколегированных сталей и эксплуатирующихся в условиях атомных электростанций.

НАЭК Украины в качестве стратегического направления в атомной энергетике принят путь на продление эксплуатации действующих энергоблоков ВВЭР-1000 сверх проектного ресурса. Контроль металла оборудования, осуществляемый в обоснование решения на продление, показывает в ряде случаев на необходимость модернизации или замены изношенных трубопроводов в системе второго контура, выполненной из низколегированных сталей. На Южно-Украинской АЭС после модернизации трубопровода системы технического водоснабжения ответственных потребителей (СТВОП) обнаружилось протечки на замененных участках труб уже через 2–3 года их эксплуатации. Результаты проведенных обследований показали, что протечки происходят от повреждений на внутренней поверхности труб в результате развития локальных видов коррозии. Были исследованы продукты коррозии и характер повреждений, выдвинуто предположение, что причиной локальной коррозии являются неметаллические включения в стали. В настоящее время не только в атомной и тепловой энергетике, но также в нефтегазовой отрасли, практически повсеместно, стоит задача выяснить, почему трубы одинакового химического состава, размерного и марочного сортамента, в близких условиях эксплуатации имеют значительно различающийся рабочий ресурс. Ранее в ряде работ [1–3] установлена связь между параметрами стойкости металла против коррозии и морфологией неметаллических включений. Исследованиями показано, что важнейшую роль в повышенном эксплуатационном износе низколегированных сталей играют именно локальные виды коррозии, и причиной их развития являются неметаллические включения [1–3].

Целью настоящей работы является выяснить причины повышенного износа труб после модернизации трубопровода СТВОП и установить природу локальной коррозии низколегированных трубных сталей на конкретном примере стали типа Ст20.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были использованы отрезки труб из СТВОП, вырезанные на ЮУ АЭС во время планового ремонта по причине выявленных наружным осмотром коррозионных дефектов. Материал трубопровода – сталь 20, наружный диаметр 38 мм, толщина стенки 3 мм, условия работы: 30 °С, 6 атм. Исследовался металл труб после эксплуатации в течение около тридцати лет, а также трех-пяти лет после модернизации трубопровода с заменой труб. Отрезки труб были проконтролированы методом магнитной памяти металла (МПМ) [4]. В местах аномальных значений магнитного поля был проведен металлографический анализ на шлифах, изготовленных в поперечных и продольных сечениях труб. Выявленные при этом дефекты исследованы с помощью оптического и растрового электронного микроскопов. Элементные составы металла и включений были определены путем микрорентгеноспектрального анализа.

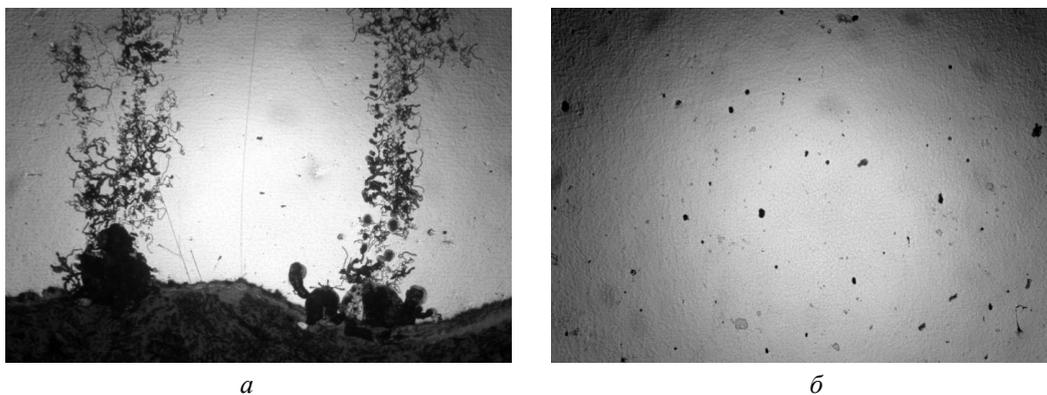
В ходе работ были применены:

- магнитометр ИКН-1М-3 с феррозондовым датчиком типа 2;
- металлографический микроскоп GX51 «Olympus»;
- микротвердомер LM700AT фирмы «LECO»;
- растровый электронный микроскоп JSM-7001 (JEOL) с разрешением 4 нм, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В местах протечек на трубах в металле были выявлены дефекты, характер которых показан на свежеприготовленном шлифе в продольном сечении трубы, без травления (рис. 1,а). Дефекты в трубах после модернизации трубопровода образовались на скоплениях неметаллических включений и представляют собой широкие (100...300 мкм) полосы строчечных включений, находящиеся в

«паутине» многочисленных тонких трещин. Дефекты начинаются от язвенных образований на внутренней поверхности трубы. В месте выхода дефектов на внешнюю поверхность трубы обнаружена капельная течь, что явилось причиной вырезки участка трубы. Типичные включения в металле на бездефектном участке трубы для сравнения показаны на рис. 1,б.



а б

Рис. 1. Включения в металле трубы:

а – мелкие трещины на строчечных включениях от язв на внутренней поверхности трубы;

б – включения в металле трубной стали Ст20

Включения величиной 5...10 мкм имеют округленную форму, мельче 5 мкм – кристаллическую огранку. Были определены: элементный состав основного (матричного) металла, расположенных в нем отдельных включений, а также включений и продуктов коррозии, расположенных в дефектах – структурных

несплошностях. Подтверждено, что состав матричного металла соответствует стали Ст-20 (ГОСТ 1050-88 [5]). В табл. 1 и 2 сведены результаты большого количества проведенных анализов и указаны диапазоны составов включений в металле на бездефектных участках и в несплошностях.

Таблица 1

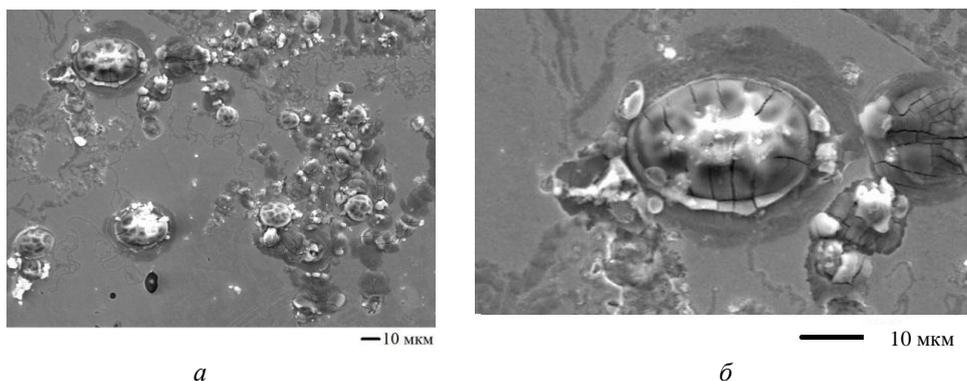
Элементный состав неметаллических включений в матричном металле труб

Химический элемент	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
Атомный вес, %	30...50	0...2,5	0...4	7...20	0...12	0,2...3	0,2...9	15...54

Включения в основном металле, помимо железа, марганца и большого количества кислорода, содержат кремний, серу, кальций, алюминий, магний. Исходя из их состава, большинство включений – это силикаты недеформируемые, а также сложные соединения силикатов и оксидов. Встречаются составы смешанных соединений оксидов, силикатов и сульфидов. Эти соединения

могли быть внесены в металл при его плавке, по-видимому, в составе раскислителей.

Включения в несплошностях существенно отличаются от включений в матричном металле: они имеют значительно большие размеры (до 50 мкм) и глобулярную форму с радиальными трещинами (рис. 2); на поверхности глобул видна характерная сеть выделений белого цвета. Можно видеть также отслоение глобул от матричного металла.



а

б

Рис. 2. Группа включений (а) и отдельное включение (б) в металле трубы

Элементный состав глобулярных включений в несплошностях

Химический элемент	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cl
Атомный вес, %	20...60	0...3	0...1,5	0...20	0,2...3	0,2...3	0,2...11	15...70	0,5...3

В табл. 2 приведены диапазоны составов глобулярных включений, находящихся в трещинах и имеющих вид, показанный на рис. 2.

Из таблиц видно, что включения внутри трещин содержат те же элементы, что и матричные металлы с тем принципиальным отличием, что в их составе присутствует хлор. Можно утверждать, что глобулярные включения – это те же включения, что и в матричном металле, окисленные в результате взаимодействия с технической водой, содержащей хлор. В продуктах коррозии в трещинах между включениями также обнаружен хлор. Это свидетельствует о его участии в коррозионных процессах внутри трещин. Хлор поступает со стороны внутренней поверхности трубы из технической воды, в составе которой его содержание по данным проводимых на АЭС анализов может достигать 50...100 мг/дм³. Устанавливать типы химических реакций не являлось предметом настоящей работы, но по результатам микрорентгеноспектральных анализов можно считать, что в ряд реагентов входят: Fe, Mn, O, S, Ca, и Cl.

Сетка оксидов на поверхности глобул говорит об их фрагментарном строении, это подтверждают также радиальные трещины на глобулах. Заметное отслоение глобул от основного металла произошло, по-видимому, в результате объемных изменений при реакциях окисления и возникающих при этом напряжениях, которые привели к растрескиванию глобул и окружающего металла. В трещины проникает хлорсодержащая вода, что способствует дальнейшему разрушению глобул. Между соседними включениями образуются сообщающиеся трещины, это вызывает быстрое, вследствие известного эффекта Ребиндера, заполнение их жидкостью и продвижение повреждений в глубь металла по строчечным включениям.

Включения неравномерно рассредоточены по всему металлу. Встречаются участки, где они выходят на внутреннюю поверхность трубы. На таких участках образуются (см. рис. 1) коррозионные язвы, от которых коррозия распространяется в глубь металла. Локальное зарождение, строение и расположение исследованных дефектов позволяют трактовать их как питтинговую коррозию на коррозионно-активных неметаллических включениях (КАНВ) [5–7]. По общепринятым представлениям, питтинговой (точечной) коррозии подвергаются локальные участки поверхности, на которых в местах нарушения защитной пленки образуются глубокие поражения – питтинги (точечные язвы) [6]. В стали Ст20, как и вообще в низколегированных

трубных сталях, такими местами являются выходы КАНВ на внутреннюю поверхность трубы. Развитие питтингов, как видно из полученных результатов на примере Ст20, идет по примыкающим цепочкам строчечных включений. Таким образом, можно утверждать, что причиной образования протечек в трубах из Ст20 в исследуемом случае являются неметаллические включения, их строчечное расположение через стенку трубы и способность окисляться в водной среде, содержащей хлор.

Различия в коррозионной стойкости труб одинакового типоразмера и марочного состава Ст20 объясняется разным содержанием и расположением включений.

Загрязненность металла неметаллическими включениями, определенная методом сравнения с эталонными шкалами по ГОСТ 1778-70 [8], в наиболее загрязненных местах металла новых труб соответствует 4 баллам по шкале силикатов, тогда как в металле старых труб содержание включений не превышало 2 балла. Это подтверждает вывод, что причиной снижения ресурса новых труб является значительное повышение содержания неметаллических включений.

После хранения шлифов с образцами дефектных участков труб при комнатных условиях в течение около 30 сут на поверхности шлифа проявился налет из оксидов. Исследования в оптическом микроскопе выявили характерный рельеф, на котором видно, что на дефектах со строчечными включениями образовались цепочки коррозионных отложений в виде каналов, начинающихся на внутренней поверхности трубы и заканчивающихся сетью капилляров на внешней поверхности (рис. 3). Длительная выдержка шлифов на воздухе произвела эффект травления. При этом основной металл остался нетронутым, изменению подверглись лишь продукты в трещинах.

Следует отметить, что до хранения непротравленные шлифы имели первоначальный вид, показанный на рис. 1,а. При выдержке в воздушной атмосфере могла развиваться кислородная коррозия КАНВ. На рис. 3 можно видеть результаты этого процесса. Строчечные включения при окислении на свободной поверхности шлифа увеличились в размере, причем можно заметить, что к внутренней поверхности примыкают более крупные включения, чем к внешней. На первоначальном шлифе этого не было заметно. Такой характер морфологии можно объяснить наличием остаточного хлора в трещинах.

Очевидно, что через образовавшуюся при эксплуатации трубы систему тонких трещин (см. рис. 1) хлорная вода проникает из трубопровода на внешнюю поверхность путем диффузии, при этом

концентрации активаторов коррозии (ионов хлора) убывают с толщиной по экспоненциальной зависимости. Именно остаточной концентрацией хлора в трещинах можно объяснить морфологию продуктов окисления на рис. 6.

Воздушная коррозия образцов в комнатных условиях сопоставима со стояночной коррозией трубной стали. Стояночная коррозия – известная проблема энергетического оборудования тепловых и атомных электростанций, которое работает в циклических режимах, периодически выводится в технологические и плановые ремонты. Длительность простоев может меняться от нескольких суток до нескольких месяцев. Стояночная коррозия трубопроводов из низколегированных сталей может превышать глубину эксплуатационной коррозии. Причины стояночной коррозии объясняют действием кислорода воздуха, контактирующего с влажной поверхностью пароводяного тракта [6].

Установлено, что стояночная коррозия чаще всего относится к локальным, быстро развивающимся процессам. Несмотря на имеющиеся многочисленные примеры, стояночная коррозия является одним из наименее изученных видов эксплуатационных повреждений трубопроводов. Полученные в настоящей работе новые результаты исследований проясняют некоторые вопросы относительно природы стояночной коррозии.

После обработки свежеприготовленных шлифов из участков труб с дефектами в растворе 4% HNO_3 в этиловом спирте выявилась полосчатая феррито-перлитная структура металла с вытянутыми зернами перлита и включениями в трещине, сообщающейся с внутренней поверхностью трубы (рис. 4,а).

В растровом электронном микроскопе были детально исследованы характер разрушений и микроструктура металла вблизи трещины. На рис. 5 показаны разрушенные включения и ближайшие к ним ферритные и перлитные зерна металла.

На рисунках отражена топография поверхности в плоскости шлифа. Цифры в сносках на рис. 5,б показывают: 1 – окисленное включение; 2 – ферритное зерно; 3 – границу раздела между ферритными зернами и 4 – перлитное зерно. Растрескавшиеся образования имеют такие же размеры, как и глобулярные включения (см. рис. 2). Элементный состав образований входит в диапазоны, указанные в табл. 2 для глобулярных включений. Изменения структуры металла и включений, очевидно, произошли не за счет кратковременной обработки травителем (приблизительно 0,5 мин), а в процессе эксплуатации. Первоначально включения имели обычный округленный вид, в процессе окисления они приобрели вид растрескавшихся глобул, показанных на рис. 2, дальнейшее окисление привело к разрушению глобул и превращению их в бесформенные образования (см. рис. 5).



Рис. 3. Коррозия по цепочкам включений через стенку трубы

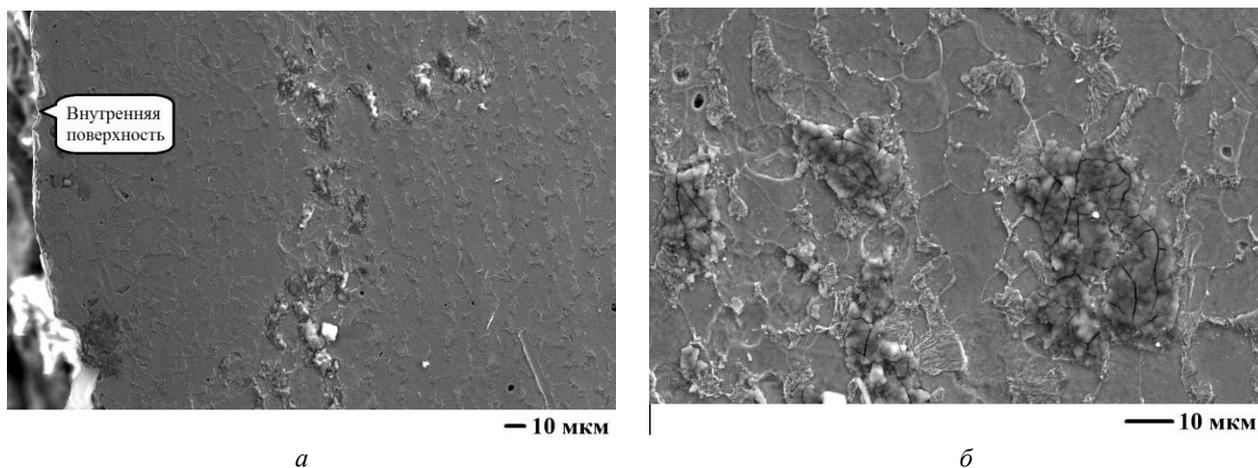


Рис. 4. Трещина с включениями на протравленном шлифе вблизи внутренней поверхности трубы (а); группа разрушенных включений в структуре металла (б)

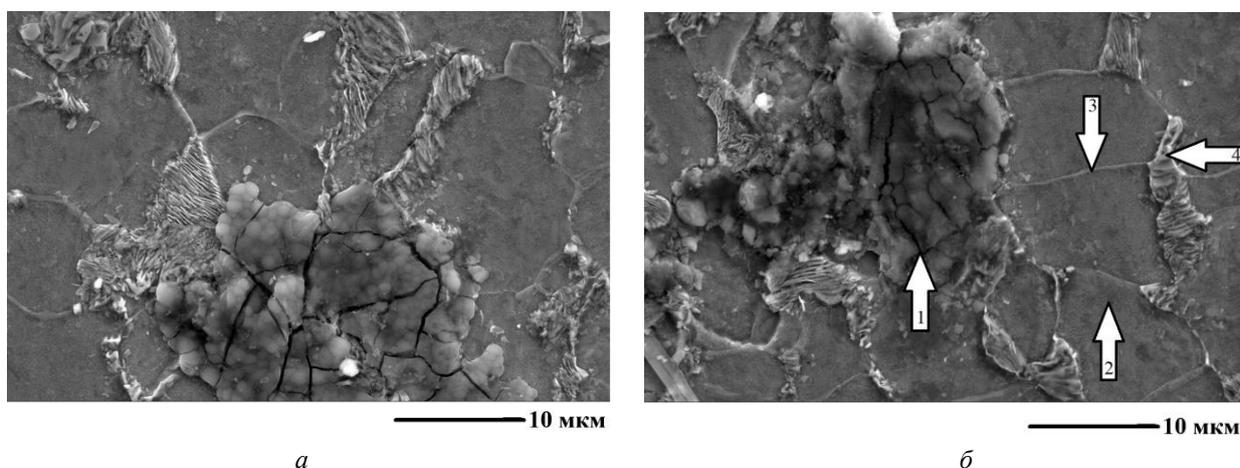


Рис. 5. Растрескавшееся включение, распространение коррозии по перлитным зернам (а); расширение границ зерен в феррите (б)

Здесь также можно видеть продвижение коррозии в металл от растрескавшихся включений. Продукты коррозии захватывают зерна пластинчатого перлита. При этом в ферритной подструктуре наблюдается расширение границ зерен (см. рис. 5,б), как следствие возникающих напряжений.

Рис. 6 является демонстрацией того, как включения на внутренней поверхности трубной стали становятся причиной зарождения питтингов.

Включения в техническом металле присутствуют всегда. В статье [1] изучены особенности эволюции неметаллических включений по ходу передела трубных сталей. Известно, что неметаллические включения, нарушая сплошность металла, ухудшают усталостную прочность и способствуют локальным видам коррозии. Типы и содержание включений зависят от химического состава стали и концентрации вредных примесей (O, S, N).

В стали Ст20, содержащей марганец, включения состоят из оксидов (FeO и MnO) и сульфидов (FeS и MnS) [3, 9]. В зависимости от вида раскислителей, примененных при выплавке стали, наряду с оксидами FeO и MnO в Ст20 могут присутствовать включения сложного состава типа глинозема и шпинелей.

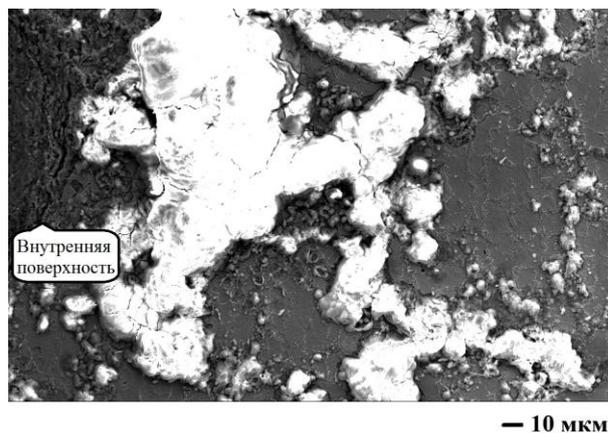


Рис. 6. Окисленные включения вблизи внутренней поверхности трубы

Неблагоприятным является расположение включений в виде цепочек, состоящих из сульфидов и окисульфидов. Содержание и виды включений в металле определяют металлографическим методом по баллам в сравнении с эталонными шкалами ГОСТ 1778-70 [8]. Чистым в трубном производстве считается металл с содержанием неметаллических включений, не превышающим второй балл [2, 6].

Проведенные в настоящей работе микроструктурные и микрорентгеноспектральные

исследования дефектов в трубопроводе СТВОП на ЮУ АЭС показали, что причиной снижения ресурса трубопровода после модернизации является повышенное содержание неметаллических включений в металле труб. Эволюция включений в трубной стали Ст20, как и вообще в низколегированных сталях, в условиях эксплуатации приводит к развитию локальной коррозии и образованию протечек в трубах. На примере трубопровода СТВОП показано, что загрязненность стали Ст20 неметаллическими включениями на уровне четвертого балла по ГОСТ 1778-70 значительно понижает эксплуатационный ресурс. Этот эффект усиливается строчечной ориентацией включений, которая, как известно, создается на стадиях трубного передела.

Исследования показали также природу стояночной коррозии трубной стали. Выход включений на внутреннюю поверхность труб инициирует образование питтингов и развитие кислородной коррозии по примыкающим строчечным включениям. Существенным фактором при этом является наличие хлора в технической воде.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что в случаях замены или модернизации трубопроводов, изготовленных из низколегированных сталей и эксплуатирующихся в условиях АЭС, загрязненность металла неметаллическими включениями не должна превышать второй балл по ГОСТ 1778-70.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.А. Казаков, П.В. Ковалев, С.В. Рябошук, М.В. Жиронкин, А.В. Краснов. Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали // *Цветные металлы. Черные металлы. Специальный выпуск*. 2014, с. 91-96.
2. И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, А.И. Зайцев. О роли неметаллических включений в ускорении

процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // *Металлы*. 2004, №5, с. 13-18.

3. И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, Г.А. Филиппов и др. Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии металлоизделий из углеродистых и низколегированных сталей // *Металлург*. 2005, №4, с. 58-61.

4. Л.С. Ожигов, А.С. Митрофанов, Г.Д. Толстолуцкая, Р.Л. Василенко, А.Г. Руденко, В.В. Ружицкий, Н.Д. Рыбальченко, С.В. Шрамченко. Комплексные исследования металла барабанов котлов тепловых электростанций // *Теплоэнергетика*. 2017, №5, с. 1-8.

5. ГОСТ 1050-88. *Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия*. М.: «Стандартинформ», 2010, 17 с.

6. А.И. Степанов, И.Н. Ашихмина, С.В. Беликов, К.И. Сергеева, М.С. Карабаналов. Неметаллические включения в низколегированной стали 13ХФА для нефтепроводных труб повышенной надежности // *Сталь*. 2014, №6, с. 83-85.

7. А.И. Зайцев и др. Источники возникновения в стали коррозионно-активных неметаллических включений и пути предотвращения их образования // *Металлы*. 2005, № 7, с. 23-27.

8. ГОСТ 1778-70. *Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений*. М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1970, 50 с.

9. Я.М. Колотыркин. Питтинговая коррозия металлов // *Химическая промышленность*. 1963, №3, с. 38-46.

10. А.П. Гуляев. *Металловедение: Учебник для вузов*. 6-е изд., перераб. и дополн. М.: «Металлургия», 1986, 544 с.

Статья поступила в редакцию 02.08.2017 г.

ВПЛИВ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У НИЗЬКОЛЕГОВАНИЙ ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ НА РЕСУРС ТРУБОПРОВОДІВ АЕС

Л.С. Ожигов, А.С. Митрофанов, Н.Д. Рибальченко, Є.О. Крайнюк, Р.Л. Василенко, С.В. Шрамченко

Визначені причини підвищеного зношування труб після модернізації трубопроводу системи технічного водопостачання відповідальних споживачів та встановлена природа локальної корозії низьколегованих трубних сталей на прикладі сталі типу Ст20. Результати досліджень вказують на необхідність контролю кількості неметалевих включень при заміні або модернізації трубопроводів, виготовлених з низьколегованих сталей, що експлуатуються в умовах атомних електростанцій.

THE EFFECT OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN LOW-ALLOYED CARBON STEEL ON THE SERVICE LIFE OF NPP PIPE LINES

L.S. Ozhigov, A.S. Mitrofanov, N.D. Ribalchenko, Y.A. Krainyuk, R.L. Vasilenko, S.V. Shramchenko

The reasons for the increased wear of pipes after the modernization of the technical water supply system for responsible consumers pipeline are determined and the nature of the local corrosion of low-alloy pipe steel on the example of steel of the St20 type is determined. The results of the studies indicate the need to control the number of non-metallic inclusions in the replacement or modernization of pipelines made of low-alloy steels and operated in nuclear power plant conditions.