

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СКЛОННОСТЬ СТАЛИ 10ГН2МФА К ЗАМЕДЛЕННОМУ ДЕФОРМАЦИОННОМУ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ

Ю.Г. Драгунов, А.С. Зубченко, О.Ю. Петрова, И.Л. Харина



ДРАГУНОВ
Юрий
Григорьевич

Член-корреспондент РАН РФ, доктор технических наук, советник ОАО «Атомэнергопром». Специалист в области ядерных энергетических установок. Автор более 350 научных публикаций, в том числе 12 книг.



ЗУБЧЕНКО
Александр
Степанович

Профессор, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ФГУП ОКБ «ГИДРОПРЕСС». Специалист в области технологий и материалов для энергетического оборудования. Автор более 220 научных публикаций, в том числе 4 книг.



ПЕТРОВА
Ольга
Юрьевна

Инженер-конструктор ФГУП ОКБ «ГИДРОПРЕСС». Специалист в области материалов для энергетического оборудования. Аспирант ОАО НПО «ЦНИИТМАШ».



ХАРИНА
Ирина
Лазаревна

Кандидат технических наук, доцент, главный научный сотрудник ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». Специалист в области коррозии, автор более 100 научных публикаций.

Введение

С 1986 по 1991 г. на 25 парогенераторах реакторных установках ВВЭР-1000 были повреждены коллекторы теплоносителя второго контура. Трещины наблюдались в зоне геометрической неоднородности перфорации коллектора. Повреждение коллекторов парогенераторов было вызвано совокупным воздействием напряжений и коррозионной среды на металл коллекторов – сталь 10ГН2МФА. Впоследствии имели место трещины в сварных соединениях в месте присоединения коллекторов теплоносителя к патрубкам парогенератора. Характер трещин свидетельствовал о протекании коррозионных процессов в металле, прилегающем к сварному шву.

Коррозионные повреждения наблюдали ранее при эксплуатации парогенераторов из сталей А533 и А508 на АЭС с реакторами типа PWR в США, Европе и Японии. Спустя 4–7 лет после ввода в эксплуатацию коллекторов теплоносителя в парогенераторах были обнаружены повреждения трубных досок и дистанционирующих решеток. Масштаб повреждения был таков, что в США создали национальные программы по исследованию причин повреждений и проведению мероприятий по повышению эксплуатационной надежности парогенераторов.

С целью изучения возможности устранения коррозионного растрескивания под действием напряжений и агрессивной среды авторами были проведены исследования для выяснения влияния напряженно-деформированного состояния коллекторов с применением тензометрирования реальных конструкций, моделирования технологических операций закрепления труб и эксплуатационных нагрузок и состава окружающей среды.

Анализ результатов исследований

В результате проведенных исследований был сделан вывод о том, что в зонах повреждений имеет место высокая концентрация напряжений и пластическая деформация, способствующих проявлению в металле механизма

замедленного деформационного коррозионного растрескивания (ЗДКР).

Установлено, что склонность к ЗДКР отечественных и импортных сталей 10ГН2МФА, А533, А508 наблюдается в определенном интервале температур и зависит от состава агрессивной среды. Об этом свидетельствуют результаты испытаний с небольшой скоростью деформации $(2,8-1,4) \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$ образцов из стали 10ГН2МФА в автоклавах с водой высоких параметров с различным содержанием кислорода ($[\text{O}_2]$), имитирующей среду второго контура парогенераторов ПГВ-1000, показавшие, что характер трещин в образцах, испытанных в условиях склонности к ЗДКР, идентичен трещинам в металле поврежденных перемычек перфорированной зоны коллекторов и узлов присоединения коллекторов к патрубкам парогенераторов.

При исследовании характера разрушения в образцах стали 10ГН2МФА, испытанных на склонность к ЗДКР в высокотемпературной воде, с помощью оптической металлографии и фрактографического анализа поверхности разрушения установлено, что хрупкое разрушение образцов сопровождается, как правило, образованием на поверхности вблизи места разрыва вторичных кольцевых трещин, характерных для процессов коррозионного растрескивания.

За критерий склонности к ЗДКР принимали относительное сужение образцов (ψ , %) и наличие на поверхности вторичных кольцевых трещин, характерных для механизма коррозионного растрескивания под действием напряжения.

На рис. 1 приведены результаты автоклавных испытаний образцов из стали 10ГН2МФА в условиях медленной пластической деформации со скоростью $1,4 \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$ в интервале температур 200–280 °С, соответствующем температуре «холодного» коллектора. Можно видеть, что наличие растворенного в воде кислорода способствует проявлению склонности стали 10ГН2МФА к ЗДКР. При температуре 260 °С это прослеживается наиболее отчетливо, с дальнейшим повышением температуры воды влияние кислорода снижается. В результате этого уже при 300 °С процесс ЗДКР не

реализуется даже при концентрации кислорода 4,0 мг/кг. Вопреки ожиданиям, не обнаружено отрицательного влияния присутствия хлор-ионов ($[Cl^-]$) в среде на склонность сталей к ЗДКР. В воде, содержащей 0,5 мг/кг $[Cl^-]$, склонность к ЗДКР стали 10ГН2МФА не усугубляется.

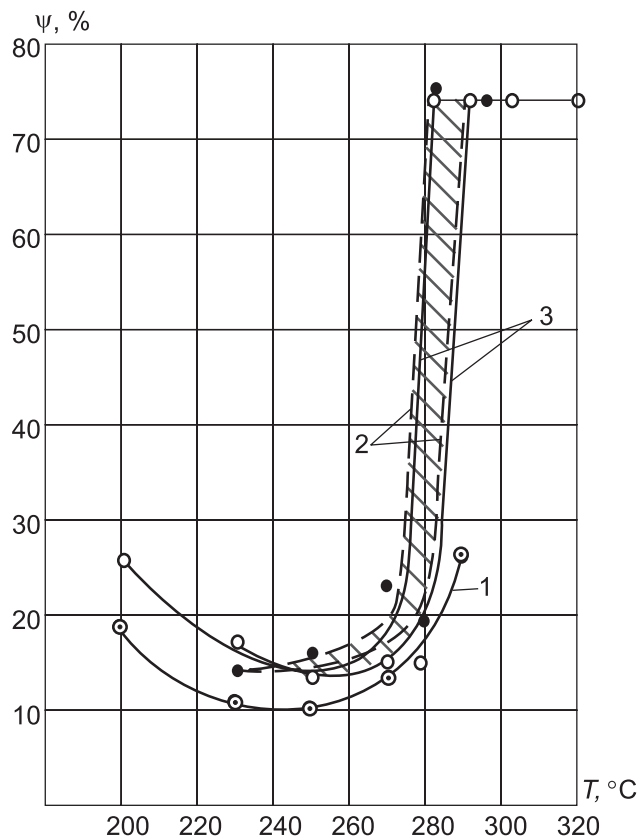


Рис. 1. Влияние температуры среды на склонность стали 10ГН2МФА к коррозионному растрескиванию при испытании в воде высоких параметров при растяжении с малой скоростью деформации ($1,4 \cdot 10^{-7} c^{-1}$):
1 – бидистиллят, $[O_2]=4$ мг/кг;
2 – бидистиллят, $[O_2]=2$ мг/кг;
3 – бидистиллят, $[O_2]=4$ мг/кг + $[Cl^-]=0,5$ мг/кг

Исходя из представлений об электрохимическом механизме процесса повреждения, обусловленном анодным растворением металла в анклаве трещины, определенное влияние на склонность сталей к ЗДКР могут оказывать и другие ингредиенты водного теплоносителя второго контура.

Содержание в воде сульфат-иона ($[SO_4^{2-}]$) является нормируемым показателем водно-хими-

ческого режима при эксплуатации парогенераторов. Максимально допустимое значение $[SO_4^{2-}]$ зависит от энергетических уровней энергоблоков и может достигать 1000 мг/кг и более. Поэтому было исследовано влияние сульфат-иона в сочетании с различным содержанием $[O_2]$ и значением водородного показателя воды (pH) на склонность стали 10ГН2МФА к коррозионному растрескиванию. Риск попадания $[SO_4^{2-}]$ в среду второго контура обусловлен возможностью «проскока» через анионитовые фильтры, а также в результате возможного растворения содержащегося в стали сульфида MnS при взаимодействии поверхности металла с контурной водой. Сведения о влиянии сульфат-ионов на склонность стали к коррозионному растрескиванию в публикациях отсутствуют.

Влияние сульфат-ионов исследовали при концентрациях 0,2; 2,0; 20,0 200,0 и 2000 мг/кг. В последнем случае имитировали более чем 100-кратное упаривание среды второго контура.

Кроме этого оценивали влияние совокупного содержания сульфат-ионов и растворенного кислорода, для чего при исследованных концентрациях $[SO_4^{2-}]$ варьировали концентрацию растворенного кислорода, которая при испытаниях составляла 0,5; 1,5; 4,5, 6,0 и 7,5 мг/кг.

Основой для приготовления растворов являлась обессоленная вода. Сульфат-ион вводили в виде соли Na_2SO_4 . Пониженные значения pH_{20} 3,5–4,0 были получены подкислением среды добавками H_2SO_4 . Расчет стартовой концентрации кислорода проводили, исходя из параметров испытаний, объема заливаемой в автоклав жидкости, коэффициента распределения кислорода между жидкой и паровоздушной фазами в автоклаве по закону Генри [1].

Результаты испытаний однозначно свидетельствуют о том, что при 300 °C даже в присутствии большого количества растворенного кислорода (4,5 мг/кг) наличие в воде до 20,0 мг/кг $[SO_4^{2-}]$ не приводит к ЗДКР стали 10ГН2МФА. В этих условиях испытания образцы разрушаются так же вязко, как на воздухе или в среде без добавления сульфат-иона (табл. 1).

Таблица 1

Результаты испытаний стали 10ГН2МФА на склонность к ЗДКР с малой скоростью деформации ($1,4 \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$) при 300 °С в среде с различной концентрацией кислорода и сульфат-иона

$[\text{SO}_4^{2-}]$ мг /кг	$[\text{O}_2]$ начальное, мг/кг	Относительное сужение, Ψ , %	Характер разрушения
0	4,5	77,0	Вязкий
0,2	4,5	76,8	Вязкий
2,0	1,5	77,3	Вязкий
	4,5	76,2	
20,0	1,5	77,3	Вязкий
	4,5	76,2	

Результаты испытаний при температуре 260 °С (табл. 2) свидетельствуют о неоднозначном влиянии присутствия сульфат-иона на склонность стали к ЗДКР, так как она зависит от концентрации растворенного в воде кислорода.

При концентрации кислорода, равной 0,5 мг/кг, не вызывающей склонности стали к ЗДКР в воде с температурой 260 °С, введение до 2,0 мг/кг сульфат-иона не инициирует процесс ЗДКР. Разрыв образцов остается вязким. Сни-

Таблица 2

Результаты испытаний образцов из стали 10ГН2МФА на склонность к ЗДКР с малой скоростью деформации ($1,4 \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$) при температуре 260 °С в воде с различной концентрацией кислорода и сульфат-иона ($\text{pH}_{20} 6,0$)

$[\text{SO}_4^{2-}]$ мг /кг	$[\text{O}_2]$	Относительное сужение, Ψ , %	Характер разрушения
0	0,5	75,5	Вязкий
	1,5	60,0	Вязкий
	4,5	11,0	Хрупкий, множественные кольцевые трещины
0,2	1,5	71,0	Вязкий
	4,5	12,1	Хрупкий, множественные кольцевые трещины
2,0	0,5	74,9	Вязкий
	1,5	74,9	Вязкий
	4,5	71,6	Вязкий
	6,0	18,4	Хрупкий, множественные кольцевые трещины
20,0	0	65,2	Вязкий с хрупкой составляющей
	0,5	65,2	Вязкий с хрупкой составляющей
	1,5	74,0	Вязкий
	4,5	74,5	Вязкий
	7,5	8,7	Хрупкий, множественные кольцевые трещины
2000,0	0,5	62,4	Вязкий с хрупкой составляющей
	4,5	76,2	Вязкий

жение величины относительного сужения образцов не прослеживается даже при введении больших количеств $[SO_4^{2-}]$ – 20 и 2000 мг/кг. Можно сказать, что сульфат-ион нивелирует отрицательное влияние кислорода на стойкость стали к ЗДКР.

При стартовой концентрации кислорода, равной 4,5 мг/кг, вызывающей резкое снижение относительного сужения образцов, введение $[SO_4^{2-}]$ в количестве 2,0 мг/кг и более повышает стойкость стали 10ГН2МФА к ЗДКР. При введении сульфат-ионов разрушение образцов становится вязким, а величина относительного сужения возрастает до 72–76% и практически идентична полученной при испытаниях на воздухе. По всей вероятности, присутствующие в среде сульфат-ионы обладают конкурирующей адсорбцией по отношению к кислороду на поверхности металла, тем самым препятствуя сдвигу потенциала среды до критического потенциала коррозионного растрескивания стали по механизму ЗДКР.

При начальной концентрации растворенного кислорода 6,0 мг/кг ингибирующее действие 2 мг/кг сульфат-иона нивелируется. При этом величина относительного сужения исследованных образцов составляет 18% при хрупком характере разрушения.

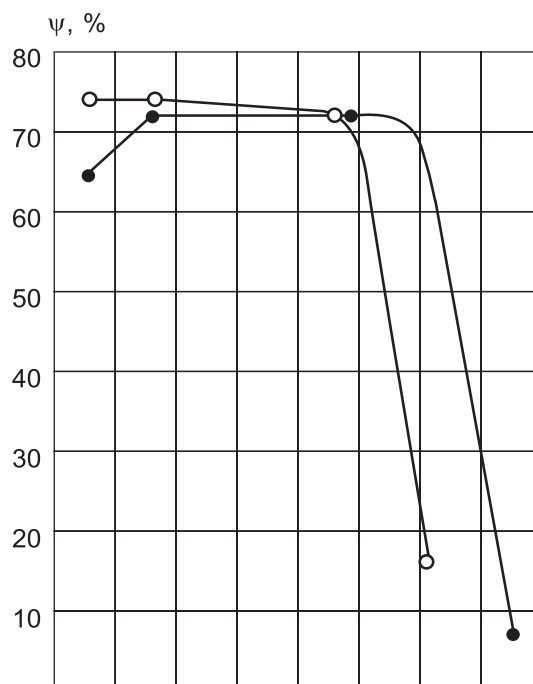


Рис. 2. Влияние сульфат-иона на склонность стали 10ГН2МФА к ЗДКР при 260 °C в воде с различной концентрацией кислорода:

1 – $[SO_4^{2-}] = 2,0$ мг/кг; 2 – $[SO_4^{2-}] = 20,0$ мг/кг

При повышении концентрации кислорода до 7,5 мг/кг даже 20,0 мг/кг $[SO_4^{2-}]$ не подавляет ЗДКР, о чем свидетельствует крайне низкая величина ψ , равная 8,7% (рис. 2). Естественно,

Таблица 3

Результаты испытаний стали 10ГН2МФА на стойкость к ЗДКР при температуре 260 °C в воде с pH_{20} 3,5 и 6,0, различным содержанием сульфат-иона и кислорода

$[SO_4^{2-}]$ мг/кг	$[O_2]$	pH_{20}	Относительное сужение, ψ , %	Характер разрушения
0	0,5	6,0	74,9	Вязкий
		3,5	60	Вязкий с хрупкой составляющей
2,0	0,5	6,0	74,9	Вязкий
		3,5	31,5	Вязкий с хрупкой составляющей
200,0	0,5	3,5	24,2	Хрупкий
2000,0	0,5	6,0	62,4	Вязкий с хрупкой составляющей
		3,5	25,1	Хрупкий
	4,5	6,0	76,2	Вязкий
		3,5	23,0	Хрупкий

что разрыв образцов в этом случае хрупкий с множественными трещинами – характерными вторичными признаками коррозионного растрескивания под действием напряжения.

Снижение водородного показателя воды pH_{20} до значений 3,5–4,0 ослабляет положительное влияние сульфат-иона на стойкость стали к ЗДКР. При температуре 260 °С в водном растворе с pH_{20} 3,5, содержащем 2,0 мг/кг $[SO_4^{2-}]$ и 0,5 мг/кг $[O_2]$, наблюдается снижение величины поперечного сужения испытанных образцов до 30% против 70% в среде такого же состава, но с pH_{20} 6,0 (табл. 3).

Разрушение образцов при испытаниях в водных растворах с pH_{20} 3,5, содержащих 200 и 2000 мг/кг $[SO_4^{2-}]$ при содержании кислорода 0,5 и 4,5 мг/кг, также было хрупким с относительным сужением 23–24%.

Выводы

1. Выполнены исследования влияния воды высоких параметров парогенераторов ПГВ-

1000 с различным содержанием растворенного кислорода, сульфат-ионов и pH_{20} на склонность стали 10ГН2МФА к замедленному деформационному коррозионному растрескиванию.

2. Установлено, что склонность к ЗДКР стали 10ГН2МФА зависит от состава агрессивной среды и температуры эксплуатации. Автоклавными испытаниями образцов с нагружением, обеспечивающим медленную пластическую деформацию металла ($\epsilon=1,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$), показано, что при температурах эксплуатации 260 °С присутствие кислорода в воде приводит к резкому снижению стойкости стали к ЗДКР. Аналогичное влияние оказывает снижение водородного показателя pH_{20} . Отрицательное влияние кислорода на стойкость к коррозионному растрескиванию стали 10ГН2МФА может быть нивелировано присутствием в воде сульфат-ионов.

Список литературы

1. Козн. П. Технология воды энергетических реакторов. – М.: Атомиздат, 1973. – 327 с.

Уважаемые читатели!

Журнал «Машиностроение и инженерное образование» в июле 2007 года включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степени доктора или кандидата наук.