УДК 621.039.53

А.П.ПЕТКОВА, *д-р техн. наук, профессор, (812) 328-89-37*
О.Ю.ГАНЗУЛЕНКО, *старший преподаватель, mthi@spmi.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

A.P.PETKOVA, Dr. in eng. sc., professor, *(812) 328-89-37*
O.Y.GANZULENKO, *senior lecturer, mthi@spmi.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕМЕНТОВ ВНУТРИКОРПУСНЫХ УСТРОЙСТВ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ

В статье представлена разработанная технология химико-термической обработки аустенитной свариваемой стали для создания многослойных систем очехловки гидридных изделий и тепловыделяющих элементов перспективных стационарных и транспортных атомных энергетических установок. Обоснован рациональный выбор химического состава материала оболочки, обеспечивающий значительное снижение ее водородопроницаемости в условиях воздействия высоких температур и водородосодержащих сред.

***Ключевые слова*:** аустенитные стали, водородостойкость, стабильность физико-механических свойств, химико-термическая обработка.

THERMOCHEMICAL PROCESSING TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF AUSTENITIC CORROSION-RESISTANT CHROMIUM-NICKEL STEELS FOR INTERNAL HOUSIONG ELEMENTS TO IMPROVE THEIR HYDROGEN RESISTANCE

The article presents the developed chemical and heat treatment technology of austenitic welded steel to create a multi-layer boot systems of hydride fuel cell products and advanced stationary and transport nuclear power generating facilities. The rational choice of the chemical composition of the coating material, which provides a significant reduction in its hydrogen permeability in conditions of high temperatures and hydrogen-containing environments is proved.

***Key words*:** austenitic steels, hydrogen resistance, stability of physical and mechanical properties, thermochemical treatment.

Основными проблемами конструкционных материалов, и в частности сталей, под действием водорода является изменение их физико-механических свойств и водородопроницаемость. Наиболее существенное влияние на механические свойства сталей водород оказывает в атомной и термоядерной энергетике, где он и его изотопы, дейтерий и тритий, являются продуктами ядерных реакций (атомная энергетика) или непосредственно участвуют в процессе производства энергии (термоядерный синтез).

В космической технике, где водород используется как топливо в ракетных системах, он может влиять на конструкционную прочность различных частей двигательной системы ракеты. Поэтому водородопроницаемость материала конструкций топливных

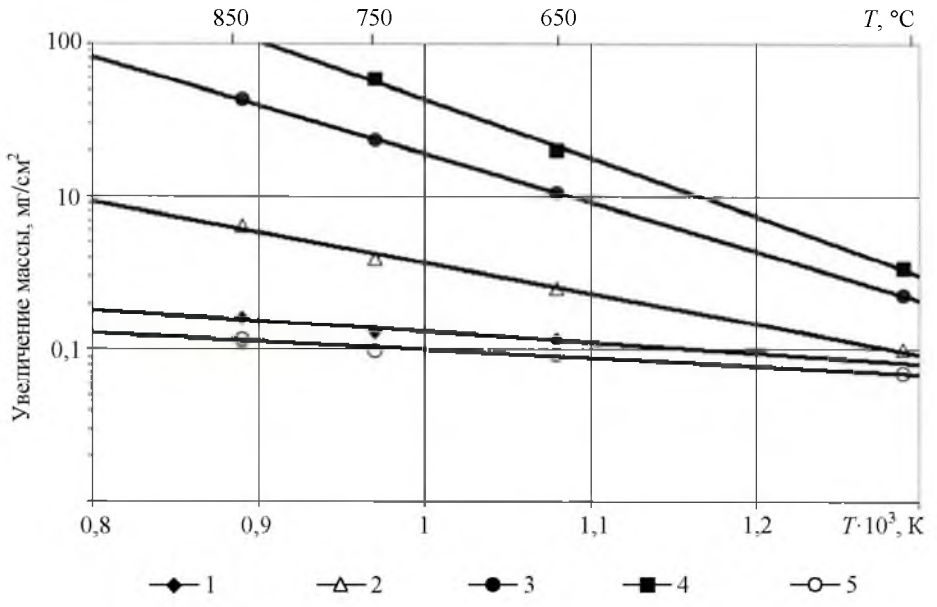


Рис.1 Температурные зависимости привеса образцов при окислении исследуемых сталей в водяном паре за 20 ч
1 – сталь 03Х20Н45М4Б; 2 – 03Х21Н35М4Б; 3 – 06Х18Н10Т; 4 – 10Х18Н10Т; 5 – 03Х19Н14ТЧ-ВИ

носителей, а также сварных и паяных швов этих конструкций является актуальной проблемой [1, 2].

Несмотря на то, что проблема влияния водорода на физические и физико-химические свойства сталей изучается уже около ста лет, многие вопросы до сих пор остаются нерешенными. Поэтому при проектировании емкостей высокого давления, трубопроводов и внутрикорпусных систем реакторных установок ядерной, термоядерной и водородной энергетики, а также освоении перспективных водородногидридных технологий, встает вопрос создания высоконадежных сталей и сплавов, стойких к длительному воздействию на них повышенных температур и водородосодержащих сред.

С целью повышения водородостойкости современных аустенитных хромоникелевых сталей стали авторами была разработана и предложена технология их высокотемпературного окисления. Для выбора рациональных режимов окисления сталей аустенитного класса испытания проводились в различных газовых средах: в атмосфере паров воды, углекислого газа и воздуха. Наиболее интенсивное окисление исследованных материалов выявлено в атмосфере паров воды в температурном интервале 650-750 °С.

По результатам высокотемпературного окисления в водяном паре получены зависимости привеса и толщины окисной пленки от содержания легирующих элементов в сталях (рис.1).

Эти зависимости описываются уравнением Аррениуса:

$$\Delta m = \Delta m_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (1)$$

где Δm – увеличение массы оксидной пленки, мг/см^2; Δm_0 – предъэкспоненциальный множитель, зависящий от материала, мг/см^2; E – энергия активации процесса окисления, ккал/г·атом. В соответствии с полученными зависимостями привес оксидной пленки на исследованных материалах возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону.

Установлено, что наименее устойчивы к окислению составы с наименьшим количеством хрома и алюминия. Оценка энергии активации процесса окисления, отражающей наименьшую энергию, которой должен обладать материал для образования защитной окисной пленки, показала, что с увеличением содержания хрома эта характеристика существенно уменьшается и свидетельству-

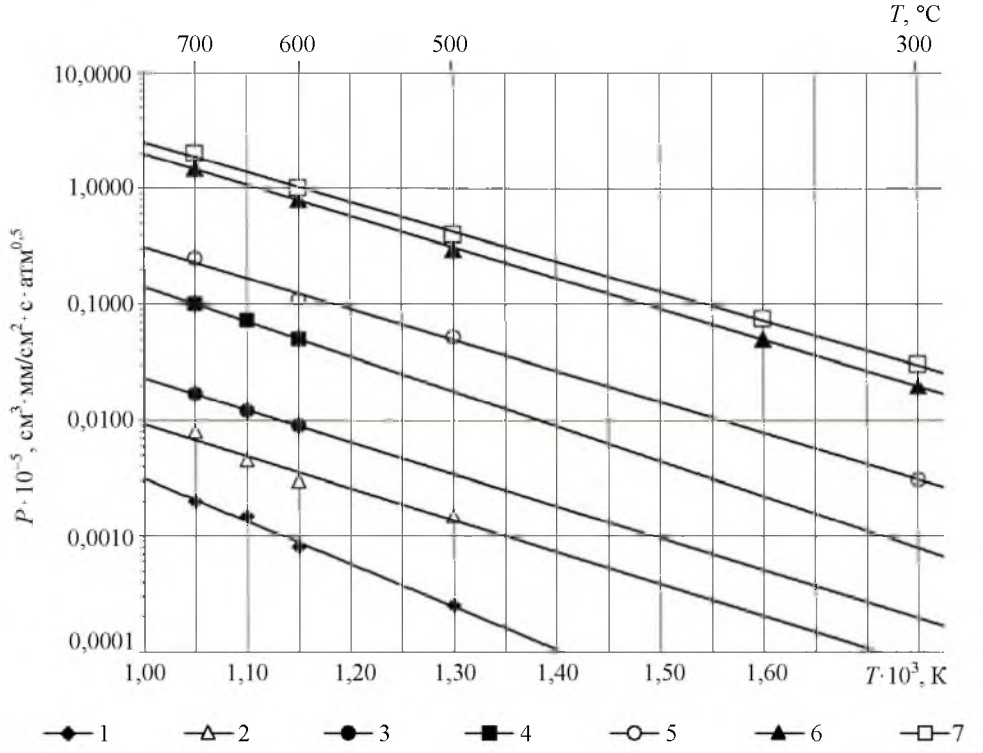


Рис.2. Температурные зависимости водородопроницаемости сталей в водороде технической чистоты после окисления на воздухе, в водяном паре и циклическом окислении

1 – 02Х19Н14ТЧ-ВИ, циклическое окисление; 2 – 06Х18Н10Т, циклическое окисление; 3 – 02Х19Н14ТЧ-ВИ, окисление в водяном паре; 4 – 06Х18Н10Т, окисление в водяном паре, 5 – 06Х18Н10Т, окисление на воздухе; 6 – 02Х19Н14ТЧ-ВИ; 7 – 06Х18Н10Т

ет о значительном повышении жаростойкости стали (рис.2). Аналогичное влияние на повышение сопротивления хромоникелевых сталей высокотемпературному окислению оказывает комплексное введение легирующих добавок алюминия, иттрия и других элементов [3]. Наибольшим сопротивлением окислению в интервале температур 600-950 °С обладает разработанная сталь, содержащая 19 % хрома, 0,3 % алюминия, 14 % никеля и 0,1 % иттрия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что иттрий и алюминий более эффективно повышают жаростойкость аустенитных хромоникелевых сталей по сравнению с хромом. При повышении температуры обработки увеличивается привес образцов в соответствии с рис.1 и толщиной оксидной пленки. Увеличение длительности предварительного окисления поверхности сталей типа 18-8 в водяном паре в интервале температур 600-700 °С с 50 до 100 ч снижает проницаемость обработанных сталей примерно на порядок. Окисление в водяном паре при температуре 700 °С с длительностью выдержки не менее 100 ч обеспечивает снижение водородопроницаемости во времени более, чем на порядок (рис.2, таблица).

Установлено, что при длительной эксплуатации в условиях одностороннего контакта оболочки с перегретым паром поток диффундирующего водорода сквозь металл с течением времени существенно снижается и уже примерно после 50-часовой выдержки при 600 °С уменьшается на 1,0-1,5 порядка, что свидетельствует о высокой стабильности защитных свойств образующейся оксидной пленки. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки не приводит к заметному снижению водородопроницаемости. После 50-часовой выдержки при 700 °С в условиях воздействия на металл перегретого пара и контакта металла с потоком водорода водородопроницаемость стали 06Х18Н10Т

Константы проницаемости водорода технической чистоты сквозь хромоникелевые аустенитные стали в температурном интервале 300-700 °С

Марка стали	P_0, $м^3 \cdot мм/см^2 \cdot с \cdot атм^{0,5}$	E, ккал/г·атом	$P_{600\,°C}$, $см^3 \cdot мм/см^2 \cdot с \cdot атм^{0,5}$
02Х19Н14ТЧ-ВИ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	15,1	$7,5 \cdot 10^{-6}$
06Х18Н10Т	$3,2 \cdot 10^{-5}$	14,5	$1 \cdot 10^{-5}$
06Х18Н10Т, окисление на воздухе	$3,6 \cdot 10^{-6}$	14,5	$1,1 \cdot 10^{-6}$
06Х18Н10Т, окисление в водяном паре	$1,9 \cdot 10^{-6}$	14,5	$5,5 \cdot 10^{-7}$
02Х19Н14ТЧ-ВИ, окисление в водяном паре	$3 \cdot 10^{-6}$	15,1	$9 \cdot 10^{-8}$
06Х18Н10Т, циклическое окисление	$1 \cdot 10^{-7}$	14,5	$3 \cdot 10^{-8}$
02Х19Н14ТЧ-ВИ, циклическое окисление	$3 \cdot 10^{-8}$	15,1	$8 \cdot 10^{-9}$

без иттрия снижается примерно на два порядка, а предлагаемой стали 02Х19Н14ТЧ-ВИ, содержащей 0,1 % иттрия, на три порядка (рис.2, таблица).

Предложенный способ химико-термической обработки обеспечивает эффективное снижение коэффициента диффузии и водородопроницаемости обрабатываемой стали. В разработанной стали и стали типа 18-8 после обработки по указанному режиму энтропийный член P_0 в экспоненциальной зависимости водородопроницаемости $P = P_0 \exp(-E/RT)$ снижается на два и три порядка соответственно при неизменной энергии активации процесса E.

На основании проведенных исследований апробирован и рекомендован способ химико-термической обработки аустенитных хромоникелевых сталей, содержащий многократное окисление образца в водяном перегретом паре при температурах 600-700 °С с чередующимся восстановлением в среде водорода под давлением 0,1-0,15 МПа продолжительностью не менее 50 ч.

В результате такой обработки на поверхности металла образуется многослойная высокозащитная термодинамически стабильная оксидная пленка, состоящая из ромбоэдрических фаз типа Me_2O_3 и шпинелей многокомпонентного состава $FeCr_2O_4$ и $FeAl_2O_4$ с более плотной упаковкой атомов в кристаллической решетке, препятствующая процессу адсорбции атомов водорода. С повышением в составе стали содержания хрома, а также ряда примесных элементов (алюминия, кремния и др.) в сочетании с микродобавками РЗМ увеличивается шпинельная составляющая в оксидном слое и толщина пленки существенно уменьшается.

Таким образом, показана принципиальная возможность снижения водородопроницаемости аустенитной стали после химико-термической обработки по разработанному режиму на три порядка по сравнению с исходным состоянием. Эффективность снижения водородопроницаемости после химико-термической обработки существенно зависит от химического и фазового состава основного металла и для сталей типа 18-8, не содержащих добавок алюминия и иттрия, может быть на порядок ниже.

Практическая значимость выполненного исследования определяется рациональным выбором химического состава материала оболочки и применением разработанного режима циклического окисления для создания многослойных систем очехловки гидридных изделий и тепловыделяющих элементов перспективных стационарных и транспортных АЭУ. Полученные в работе новые научные результаты нашли отражение при создании коррозионно-стойких конструкционных материалов с заданным уровнем водородопроницаемости и были использованы при обосновании работоспособности оболочек чехлов для гидридных изделий и тепловыделяющих элементов ряда перспективных стационарных и транспортных АЭУ на стадии эскизного и технического проектирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нечаев Ю.С.* Актуальные проблемы старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного поражения сталей и эффективные пути их решения // Эффективная энергетика и экология. 2007. № 11(55). С.108-117.

2. *Паршин А.М.* Структура, радиационная повреждаемость и деформационная способность аустенитных сталей и сплавов при низкотемпературном нейтронном облу-

чении / А.М.Паршин, А.П.Петкова // Научно-технические ведомости СПбГТУ. СПб, 2003. № 3(33) . С.77-91.

3. Повышение водородостойкости аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей для высокотемпературных технологических систем энергетических установок / О.Ю.Ганзуленко, Н.Б.Кириллов, А.П.Петкова, М.В.Яковицкая // Научно-технические ведомости СПбГПУ. СПб, 2012. № 3 (123). С.218-224.

REFERENCES

1. *Nechaev Y.S.* Actual problems of aging, hydrogen embrittlement and stress corrosion damage of steel and effective ways their solution // Alternative Energy and Ecology. Saint Petersburg, 2007. N 11(55). P.108-117.

2. *Parshin A.M., Petkova A.P.* Structure, radiation damage and deformation capacity of austenitic steels and alloys at low temperature neutron irradiation // Scientific and technical gazette of the Saint Petersburg State Polytechnic University. Saint Petersburg, 2003. N 3(33). P.77-91.

3. *Ganzulenko O.Y., Kirillov N.B, Petkova A.P., Yakovitskaya M.V.* Increasing of austenitic corrosion-resistant chromium-nickel steels hydrogen resistance for high-technology systems of power plants // Scientific and technical gazetteif the Saint-Petersburg State Polytechnic University. Saint Petersburg, 2012. N 3 (123). P.218-224.