

***Коррозионностойкие стали
аустенитного класса
(аустенитные
хромоникелевые стали)***

Коррозионностойки е стали

в атомном

реакторостроении



1
п

2
п

**Аустенитные
хромоникелевые стали**

**Безникелевые
ферритные,
ферритно-
мартенситные
и мартенситные
хромистые стали**

Аустенитные
хромоникелевые **стали**
 в качестве своей первичной кристаллической структуры (гранецентрированная кубическая). Эта кристаллическая структура аустенита достигается достаточным добавлением аустенитных стабилизирующих элементов, в основном никеля. Имея в своем составе хром

и никель, аустенитные стали отличаются высокой коррозионной стойкостью. По своей структуре они имеют характер окислительной среды, получаемой при охлаждении на воздухе. Диапазон концентрации углерода в аустенитных сталях составляет от 0,02 до 2,0%. Аустенитные стали имеют высокую пластичность и вязкость.

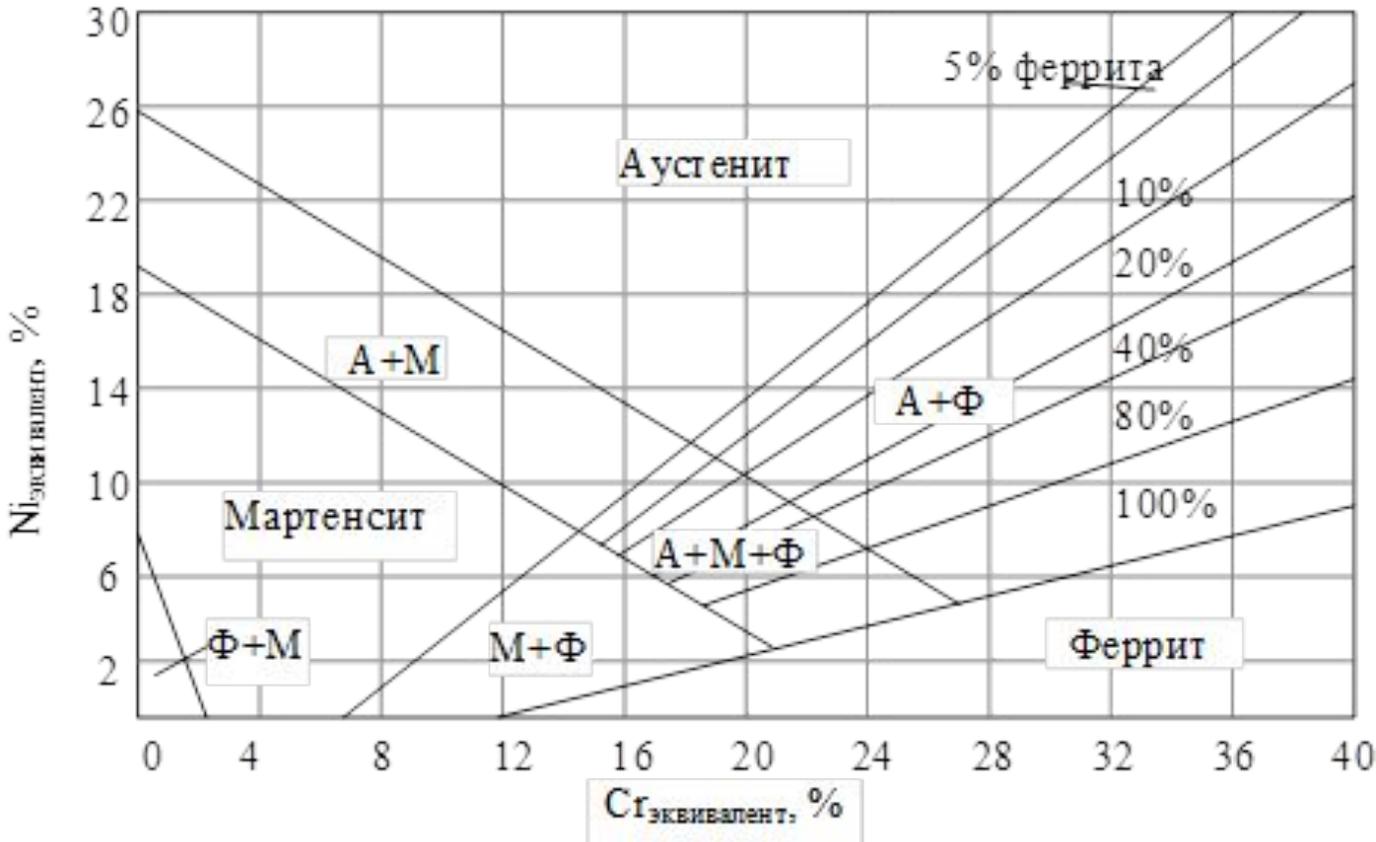
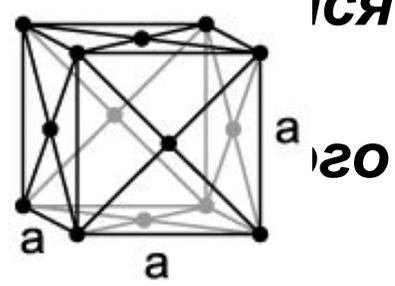
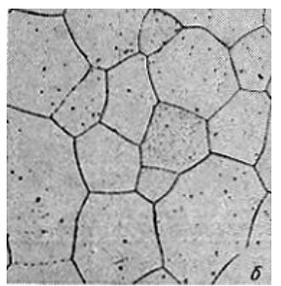


Диаграмма А. Шеффлера

По диаграмме можно определить структуру стали, объединяя действие аустенитообразующих добавок в никелевый эквивалент, а ферритообразующих – в хромовый эквивалент



Аустенит (x400)

Легиров

Легирование коррозионностойких сталей и сплавов преследует достижение высокой коррозионной стойкости в рабочей среде (влажная атмосфера, морская вода, кислоты, растворы солей, щелочей, расплавы металлов и др.) и обеспечение заданного комплекса физико-механических характеристик.

Стали маркируют буквами и цифрами, указывающими примерный состав. Каждый элемент (кроме углерода и железа) обозначают буквами:

А - азот (N)

Б - ниобий (Nb);

В - вольфрам (W);

Г - марганец (Mn);

Д - медь (Cu);

Е - селен (Se);

К - кобальт (Co);

Р - бор (B);

С - кремний (Si);

Т - титан (Ti);

Ф - ванадий (V);

Х - хром (Cr);

Ц - цирконий (Zr);

Ч - редкоземельные металлы (РЗМ);

Ю - алюминий (Al).

Особенности легирования коррозионностойких сталей аустенитного класса

содержат 12-18% Cr, 8-30% Ni и 0,02-0,25% C, основа Fe

Устойчивость против коррозии повышается при введении в состав стали хрома, никеля, алюминия, кремния. Эти элементы образуют непрерывную прочную оксидную пленку и повышают электродный потенциал, то есть увеличивают электроположительность стали.

X - хром (Cr)

Хром является основным легирующим элементом коррозионностойких сталей. Его содержание находится в пределах от 8 до 30 %. С ростом содержания хрома коррозионная стойкость стали растет. Легирование стали хромом приводит к уменьшению склонности аустенитного зерна к росту при нагреве, существенному увеличению ее прокаливаемости

Н - никель (Ni);

Кроме хрома в состав коррозионностойких сталей входит также никель. Он повышает коррозионную стойкость в слабо окисляющих или неокисляющих растворах химических веществ, а также стабилизирует аустенитную структуру и позволяет создать аустенитные хромоникелевые стали с высокой коррозионной стойкостью. Никель увеличивает пластичность и вязкость стали вследствие уменьшения сопротивления кристаллической решетки движению

Наиболее коррозионностойкие стали аустенитного класса имеют в своей основе различные комбинации систем Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn с дополнительным легированием разными элементами

Б - ниобий (Nb); Т - титан (Ti);

Для повышения сопротивления межкристаллитной коррозии и измельчения зерна сталь легируют титаном или ниобием

Титан и ниобий связывают углерод, образуя карбид TiC и NbC и исключают возможность образования карбидов хрома

М - молибден (Mo);

Устойчивость сталей против коррозии в органических кислотах, серной кислоте и морской воде повышает молибден.

Молибден, введенный в состав сталей, оказывает сильное положительное воздействие на сопротивляемость питтинговой коррозии, а также повышает критическую температуру питтингообразования.

М - молибден (Mo); В - вольфрам (W);

Молибден, а также вольфрам повышают прокаливаемость стали (особенно в присутствии никеля), способствуют измельчению зерна и подавлению хрупкости при отпуске

Г - марганец (Mn);

**Марганец увеличивает упрочнение твердого раствора и замедляет разупрочнение при отпуске, увеличивает устойчивость переохлажденного аустенита и повышает прокаливаемость стали, уменьшает вредное влияние серы
Недостаток - увеличивает рост аустенитного зерна при нагреве до высоких температур**

Р - бор (B);

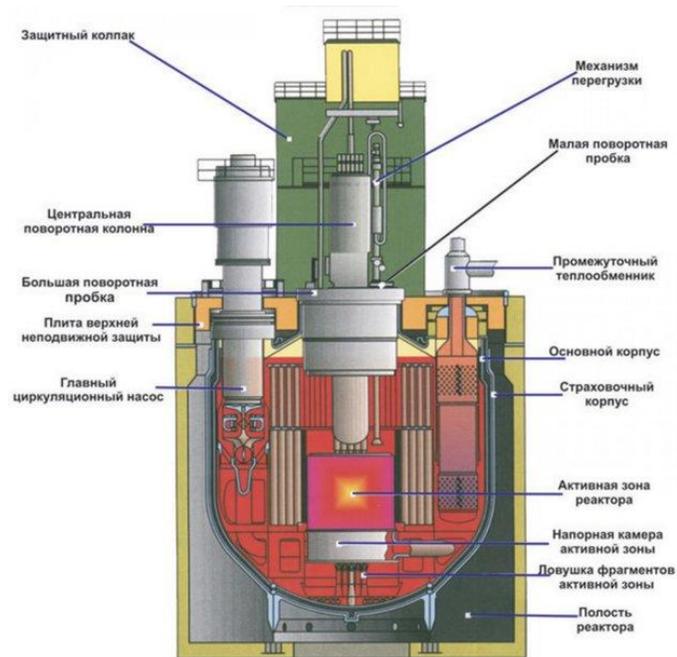
Бор увеличивает скорость зарождения центров кристаллизации, повышает скорость ее затвердевания, способствует перераспределению вредных примесей в стали, не улучшает пластичности и вязкости, а также технологические свойства

Применение аустенитных хромоникелевых сталей в реакторостроении

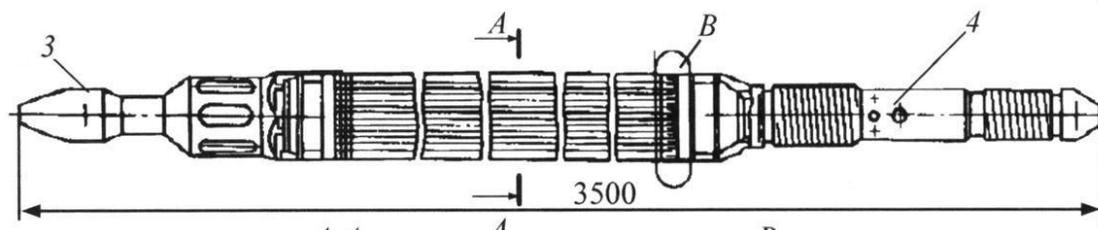
В реакторостроении коррозионно-стойкие аустенитные стали по существу являются основным конструкционным материалом для изготовления важнейших узлов ЯЭУ различного назначения: оболочек твэлов, парогенераторов, теплообменников, трубопроводов, циркуляционных насосов, различной арматуры активной зоны и других ответственных деталей первого и второго контуров. Аустенитные стали могут работать при температуре до 750 °С, тогда как предельная температура применения жаропрочных сталей составляет 620 °С. По своим жаропрочным свойствам аустенитные коррозионно-стойкие стали приближаются к сплавам на основе Ni и в некоторых случаях служат их заменителями. Из жаропрочных сталей с интерметаллидным упрочнением изготавливают компрессоры, турбины пароперегревателей и трубопроводы установок сверхвысокого давления, роторы, диски, лопатки турбин, крепежные детали с длительным сроком службы при температурах до 850 °С. (09X14H16Б, 09X14H19B2БР, 45X14H14B2М)

Аустенитные коррозионно-стойкие стали на сегодняшний день являются наиболее вероятными конструкционными материалами демонстрационных и опытных установок и реакторов синтеза. Так, сталь типа X16H11M3T предложена в качестве конструкционного материала разрядной камеры международного опытного термоядерного реактора ITER.

Аустенитные коррозионно-стойкие стали применяются в активной зоне ядерных



10X18H9
Корпус
БН-800



Сталь 06X16H15M2Г2ТФР (ЧС68)
чехлы ТВС и оболочки твэлов БН-350 и
БН-600



08X18H10T

Нижние решетки, хвостовики, головки



Сталь 06X16H15M3БР (ЭП172)

Трубы пароперегревателей и паропроводы высокого

Механические свойства аустенитных хромоникелевых сталей

12Х18

Н9Т

циркониевыми сплавами

Э635 (наиболее

прочный)

Температура испытаний, °С	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	σ_{ϵ} (МПа)
20	280	620
300	200	460
400	180	450
500	180	450
600	180	400
700	160	280

Температура испытаний, °С	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	σ_{ϵ} (МПа)
20	500	590
300	230	320
400	-	-
500	-	-
600	-	-
700	-	-

08Х18Н

10Т

Э110 (наименее

прочный)

Температура испытаний, °С	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	σ_{ϵ} (МПа)
20	275	610
300	200	450
400	175	440
500	175	440
600	175	390
700	160	270

Температура испытаний, °С	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	σ_{ϵ} (МПа)
20	200	350
300	120	200
400	90	180
500	-	-
600	-	-
700	-	-

Целесообразность применения аустенитных

- **Высокая пластичность, поддаются механической обработке**
- **Свариваемость**
- **Высокие антикоррозионные свойства**
- **Высокая прочность**
- **Упрочнение под действием флюенса нейтронов**
- **Высокая жаропрочность**
- **Малая термическая ползучесть до 600 °С**
- **Малое сечение поглощения быстрых нейтронов**
- **Достаточная коррозионная стойкость в натриевом теплоносителе**

НО:

- **Более высокий коэффициент линейного расширения в сравнении с безникелевыми хромистыми сталями**
- **Более низкая теплопроводность в сравнении с безникелевыми хромистыми сталями**

Вакансионное

распухание

Так как облучаемые металлы и сплавы пересыщены точечными дефектами, то в них происходит зарождение и развитие объемных скоплений вакансий в виде вакансионных пор. Ясно, что образование таких полостей в теле кристалла должно приводить к общему увеличению его объема, то есть к распуханию.

Впервые вакансионное распухание металлов, связанное с порами размером около 10 нм, было обнаружено в 1967 году. При этом, как оказалось, распухание, например сталей, может достигать 6% и более.

Последствия распухания:

Закономерности этого явления:

было обнаружено в 1967 году. При этом, как оказалось, распухание, например сталей, может достигать 6% и более.

достигать 6% и более.

- увеличение размеров конструкции,

Что может привести к самосвариванию отдельных деталей, заклиниваниям, перегревам внутри работающих установок.

- зависимость от температуры,
- зависимость от интенсивности и потоков излучения,
- зависимость от механических напряжений,
- зависимость от

Теория радиационного распухания

Кратко она заключается в том, что дислокации (линейные дефекты), всегда имеющиеся в облучаемых материалах в достаточно большом количестве, взаимодействуют с образующимися в процессе облучения (образование пар Френкеля) межузельными атомами несколько сильнее, чем с вакансиями. Происходит преимущественное поглощение межузельных атомов (преферанс). Поток межузельных атомов на дислокации начинает несколько превосходить поток вакансий. В результате захвата точечных дефектов дислокации начинают переползать, а дислокационные петли, о которых речь шла выше, изменяют свои размеры. В итоге на долю вакансионных пор, являющихся в основном нейтральными стоками, приходится больший поток вакансий, чем межузельных атомов. И если нет каких-либо

Влияние температуры и потока излучения

Распухание в значительной мере зависит от температуры, при которой происходит облучение того или иного металлического образца (рис. 3). Типичная кривая температурной зависимости распухания имеет колоколообразный вид. Начиная с $0,25T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления) распухание растет с повышением температуры, достигая максимума при $(0,4–0,45)T_{пл}$, а затем с дальнейшим ростом температуры начинает уменьшаться, полностью исчезая при $0,55T_{пл}$.

Однако такая зависимость обусловлена не только температурой. При

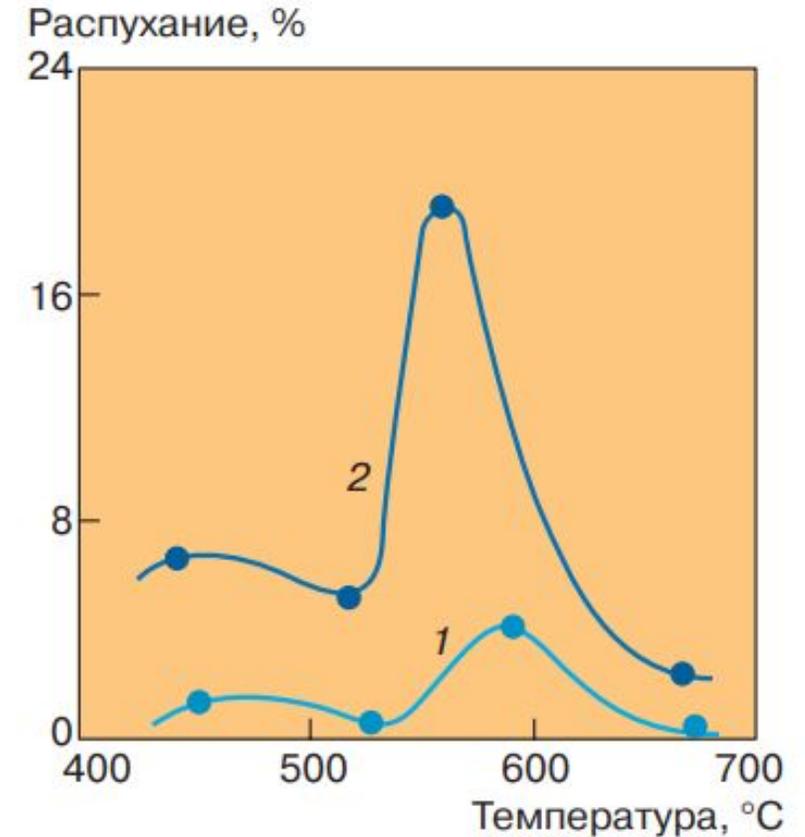


Рис. 3. Температурная зависимость распухания стали (марка 316), облученной в реакторе нейтронными потоками: $8 \cdot 10^{26}$ нейтрон/м² (1) и $1,3 \cdot 10^{27}$ нейтрон/м² (2) [2]

Влияние температуры и потока излучения

- Дозно-температурная зависимость распухания нержавеющей стали приблизительно может быть описана зависимостью

$$S = \frac{\Delta V}{V} = R \cdot (kt - D) \cdot \exp(-\beta(T - T_{max})), \quad D = D_0 - \alpha T$$

Где S – распухание, в %;

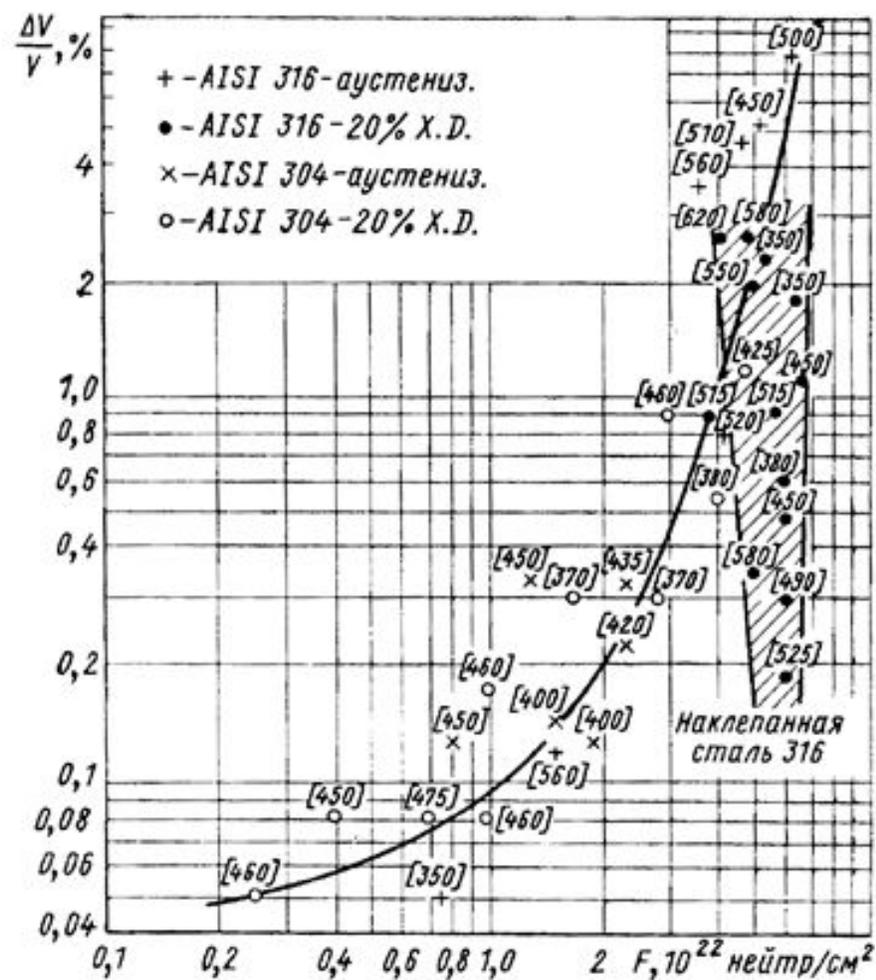
T – температура облучения (T_{max} – максимальная в пике);

D_0 – инкубационная доза;

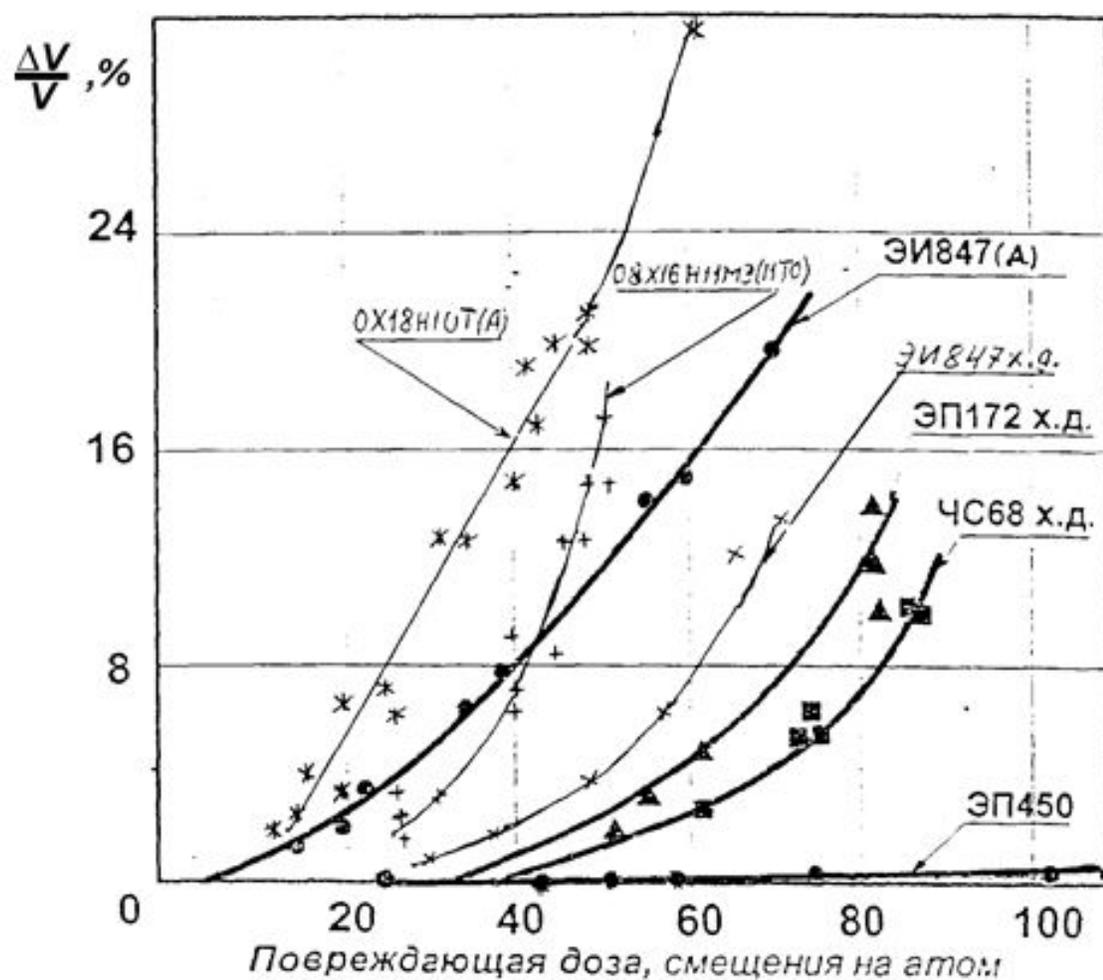
k – скорость накопления повреждений;

t – время облучения;

R, α, β – экспериментальные константы;



Зарубежные марки сталей



Российские марки сталей

Дозная зависимость распухания нержавеющей сталей (см. табл.2.5.9) при эксплуатационных температурах [11, 28, 31, 37]. Цифры в [] – температура облучения

Влияние механических напряжений

Оказалось, что уровень набухания в значительной степени зависит от наличия механических напряжений в процессе облучения, а, как известно, конструкционные узлы энергетических установок всегда находятся под воздействием различных механических напряжений. В области значений напряжения от нуля до предела текучести материала наблюдается практически линейное возрастание набухания. Таким образом, образцы, находящиеся под напряжением, набухают быстрее,

Приемы подавления радиационного распухания

- Первый способ – это изменение содержания основных компонентов в сплавах;**
- Второй – легирование сплавов, в частности конструкционных сталей, малыми количествами таких элементов, как Si, Ni, Ti, Zn, Mo, и уменьшение количества некоторых примесей, особенно газовых (He, O, N и H),**
- Третий способ – изменение начальной микроструктуры материала, а именно: его пластическая деформация, измельчение размера зерен в поликристаллах и создание в структуре**

Высокотемпературное радиационное охрупчивание

Сущность явления ВТРО заключается в значительном и необратимом снижении пластичности облученного материала при его испытании в температурной области от 0,5 Тпл и выше. Как следует из приведенных на рис. 1 типичных, температурных зависимостей равномерного удлинения стали типа 347 без облучения и облученной в реакторе до флюенса $2,1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см², начиная с 500°С наблюдается катастрофическая потеря пластичности у облученной стали. В отличие от низкотемпературного радиационного охрупчивания, пластичность в области ВТГО не восстанавливается отжигом при высоких температурах. Анализ результатов исследований облученных материалов позволяет выделить следующие основные признаки ВТРО.

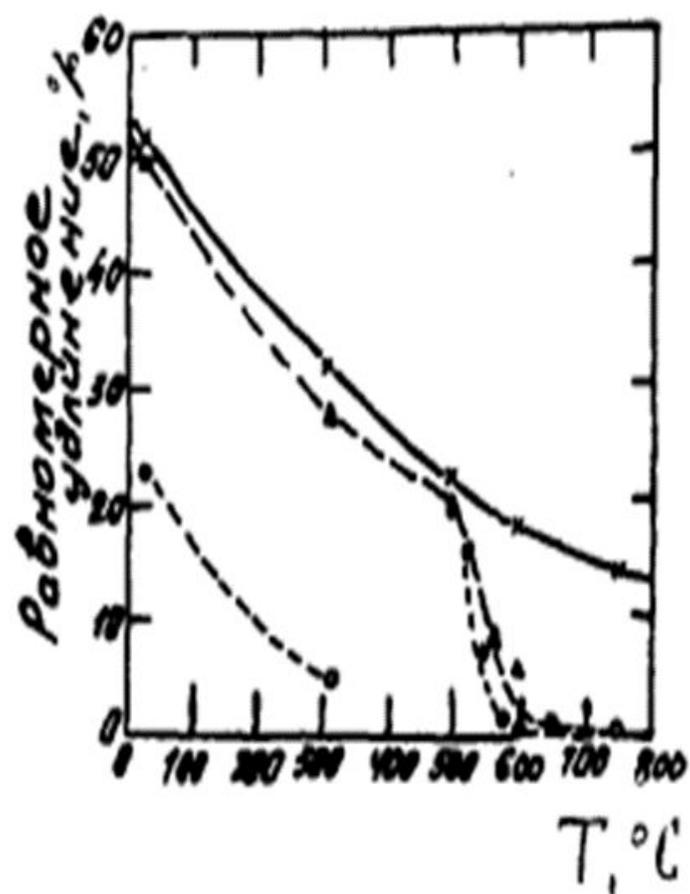


Рис. 1. Температурная зависимость равномерного удлинения стали типа 347 [1]:
 x - исходная; o - облученная до дозы $2,1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см²;
 Δ - облученная ($2,1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см²) +отжиг (980°C, 1 ч)

Явление ВТРО наблюдается во всех случаях, когда в материал внедрен гелий. Так, ВТРО наблюдали после облучения в реакторах с различным спектром нейтронов, когда гелий образуется за счет (n, α) — реакций; после внедрения α -частиц в материалы; после облучения электронами с энергией выше порога образования гелия (за счет (γ, α) -реакций), а также после внедрения гелия по методу тритиевого "трека". ВТРО заметно проявляется уже при небольших концентрациях гелия (10^{-5} 10^{-6} ат. %) и увеличивается с повышением содержания гелия.

Разрушение облученных материалов в области ВТРО происходит преимущественно по границам зерен. Такая картина наблюдается в случае испытания образцов, облученных и в реакторе, и в случае испытания образцов с имплантированным на ускорителе гелием

Электронно-микроскопические исследования облучения образцов показывает наличие гелиевых пузырьков как в теле зерна, так и на границе, начиная с концентрации гелия Пузырьки в теле зерна обычно "связаны" с дислокациями или выделениями

В процессе деформации в основном растут пузырьки, расположенные на границах зерен, перпендикулярных приложенной нагрузке

ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ ЭФФЕКТА ВТРО ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

- 1. Влияние температуры испытания***
- 2. Влияние дозы облучения***
- 3. Влияние температуры облучения***
- 4. Влияние скорости деформации***
- 5. Влияние типа кристаллической решетки***

Влияние температуры

испытания

Температурная зависимость относительного удлинения стали аустенитного класса в исходном состоянии и облученного в реакторе приведена на графике. При температурах испытания вплоть до $T_{пл}$ наблюдается значительная потеря пластичности облученных образцов. Перед проведением испытания образцы обычно выдерживают

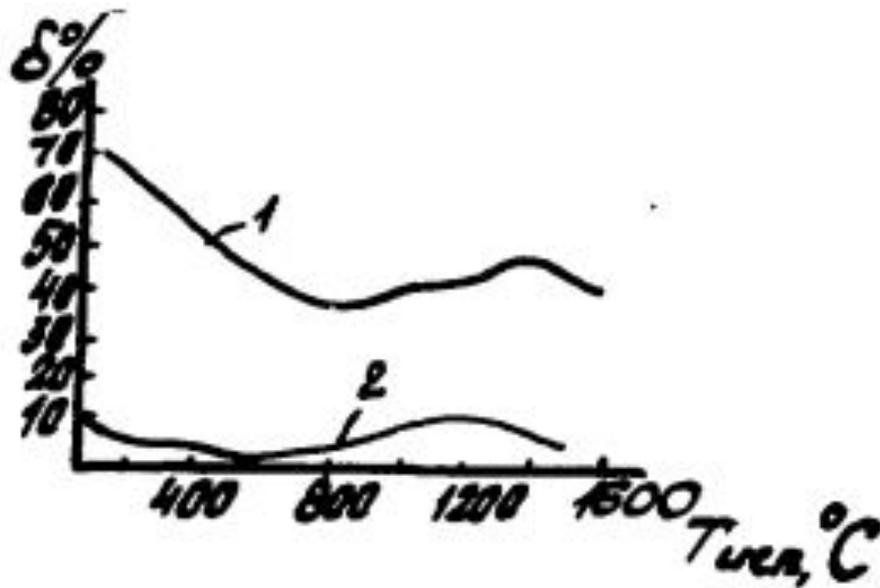


Рис. 7. Температурная зависимость пластичности стали AISI 304, облученной в реакторе до флюенса $5 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² [62]:
1 - исходная; 2 - облученная

3.2. Влияние дозы облучения

Влияние дозы облучения

- Эффект ВТРО проявляется после облучения материала до так называемой "пороговой" дозы, которая зависит от химического состава исследуемого материала, типа кристаллической решетки, размера зерна, термомеханической обработки и т.п.
- Пороговая доза для никеля – $10^{17} \dots 10^{18}$ нейтр/см²
- Пороговая доза для аустенитных нерж сталей – $10^{20} \dots 10^{21}$ нейтр/см²
- С увеличением флюенса нейтронов пластичность материалов падает и дозовая зависимость в широком интервале описывается формулой $\delta\left(\frac{\Delta l}{l}\right) = K_1 \log(\varphi t - c)$ для многих материалов ВТРО описывается

где φt – флюенс; K_1, c – константы, зависящие от материала, температуры испытания и др.

Влияние температуры облучения

Влияние температуры облучения на δ в реакторных и имитационных условиях. Как видно из рис., при всех температурах испытаний имеет место снижение пластичности стали ОХ16Ш5М3Б при увеличении температуры облучения от 100 до 700°С. Кроме того, с увеличением температуры испытания наблюдается сдвиг кривой $\delta(T)$ облученного материала в сторону низких температур

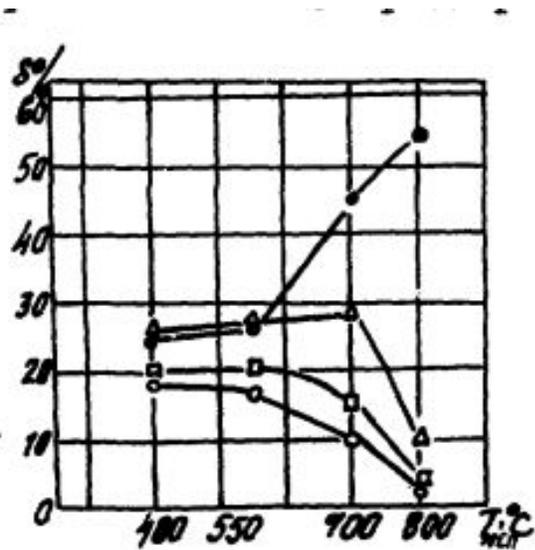


Рис. 12. Температурная зависимость пластичности стали ОХ16Ш5М3Б, насыщенной гелием до 10^{-2} ат. % при различных температурах: Δ - $T_{обл} = 100^\circ\text{C}$; \square - $T_{обл} = 550^\circ\text{C}$; \circ - $T_{обл} = 700^\circ\text{C}$ [66]

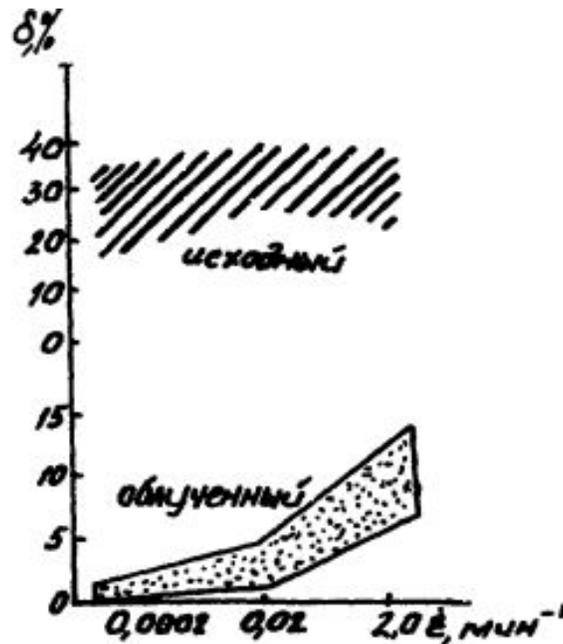


Рис. 13. Зависимость пластичности стали серии 300 от скорости деформации. Температура испытания 600°С. Облучение в реакторе до дозы $(6...7) \cdot 10^{22}$ нейтр./см² [36]

Влияние скорости деформации

Влияние скорости деформации на ВТРО исследовалось на различных материалах, облученных как в реакторах, так и на ускорителях. Результаты одной из таких работ приведены на рис.

Видно, что для большого числа исследованных конструкционных материалов, облученных в реакторе, пластичность падает с увеличением скорости деформации.

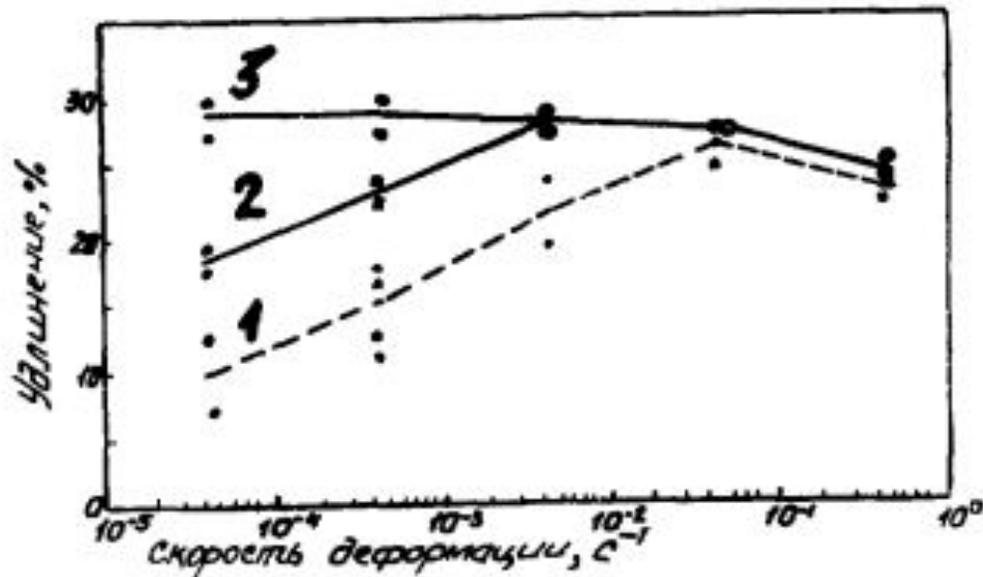


Рис. 14. Зависимость пластичности стали 316 от скорости деформации. Температура испытания 700°C , облучение α -частицами до дозы $5 \cdot 10^{-3}$ ат. % [67]

Подобная зависимость наблюдается и при испытаниях: образцов, насыщенных гелием с увеличением флюенса или содержания гелия чувствительность удлинения к скорости деформации снижается. Аналогичная зависимость наблюдается и на никеле

Влияние типа кристаллической решетки

В ряде исследований было показано, что ферритные стали к некоторым другим материалам с ОЦК-решеткой менее склонны к ВТК), чем аустенитные стали и никелевые сплавы с ГЦК-решеткой

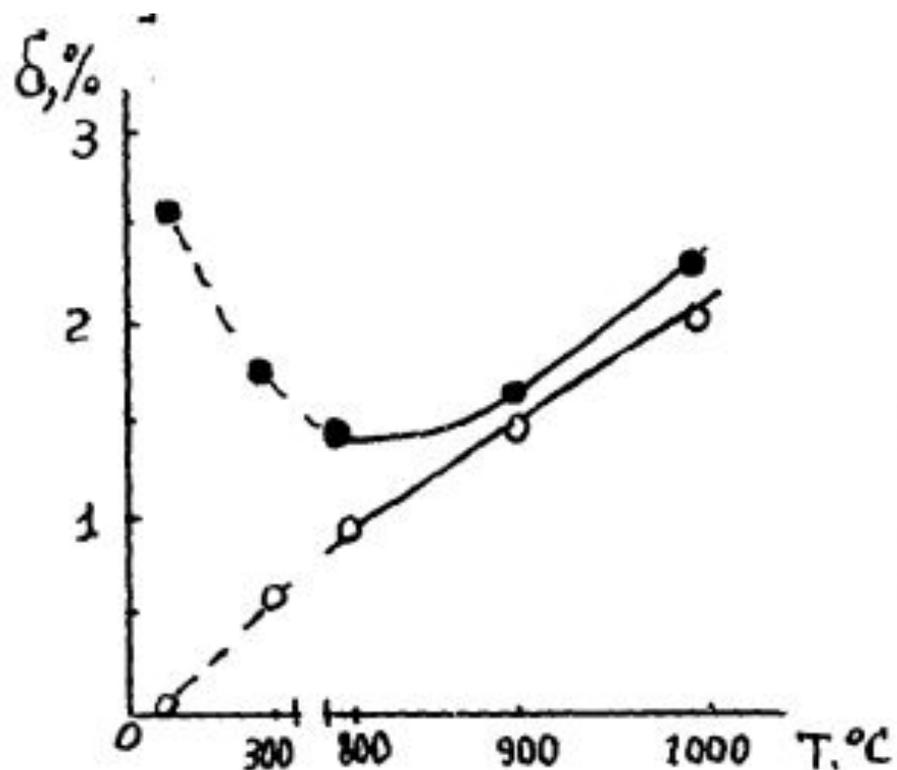


Рис. 16. Температурная зависимость пластичности малолегированного сплава хрома, облученного (α, γ) -пучками ($\varphi t = 2 \cdot 10^{21}$ эл./см², $T_{обл} = 100^\circ\text{C}$), \circ — исходный; \bullet — облученный

Радиационная ползучесть

Если к материалу приложить растягивающее напряжение, не превышающее предела текучести материала, то при достаточно высоких температурах материал начнет деформироваться (удлиняться). Такая пластическая деформация часто называется ползучестью материала.

Конструкционные узлы и детали современных ядерных энергетических установок находятся в напряженном состоянии и при этом работают при повышенных температурах. Поэтому одной из главных причин изменения их размеров наряду с распуханием является ползучесть, которая значительно усиливается под облучением. Оказалось, что для большинства материалов скорость

Радиационная ползучесть

Основную роль радиационная ползучесть играет при температурах ниже $\sim 0,45T_{пл}$, а в области температур $\sim 0,5T_{пл}$ ее вклад в деформацию становится сравнимым с термической ползучестью. При высокотемпературном облучении (выше $0,5T_{пл}$) деформация материала под напряжением главным образом определяется уже процессом термической ползучести. Поэтому наибольший интерес представляют исследования, которые проводятся при температурах ниже $0,5T_{пл}$.

Возникает под действием быстрых нейтронов ($E \leq 0,1$ Мэв), упруго взаимодействующих с атомами кристаллической решётки

В нержавеющей стали возникает при температурах выше $350-400$ С и дополняет термическую ползучесть $\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_r$

Расчет радиационной ползучести

$$\varepsilon_r = B \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot t ,$$

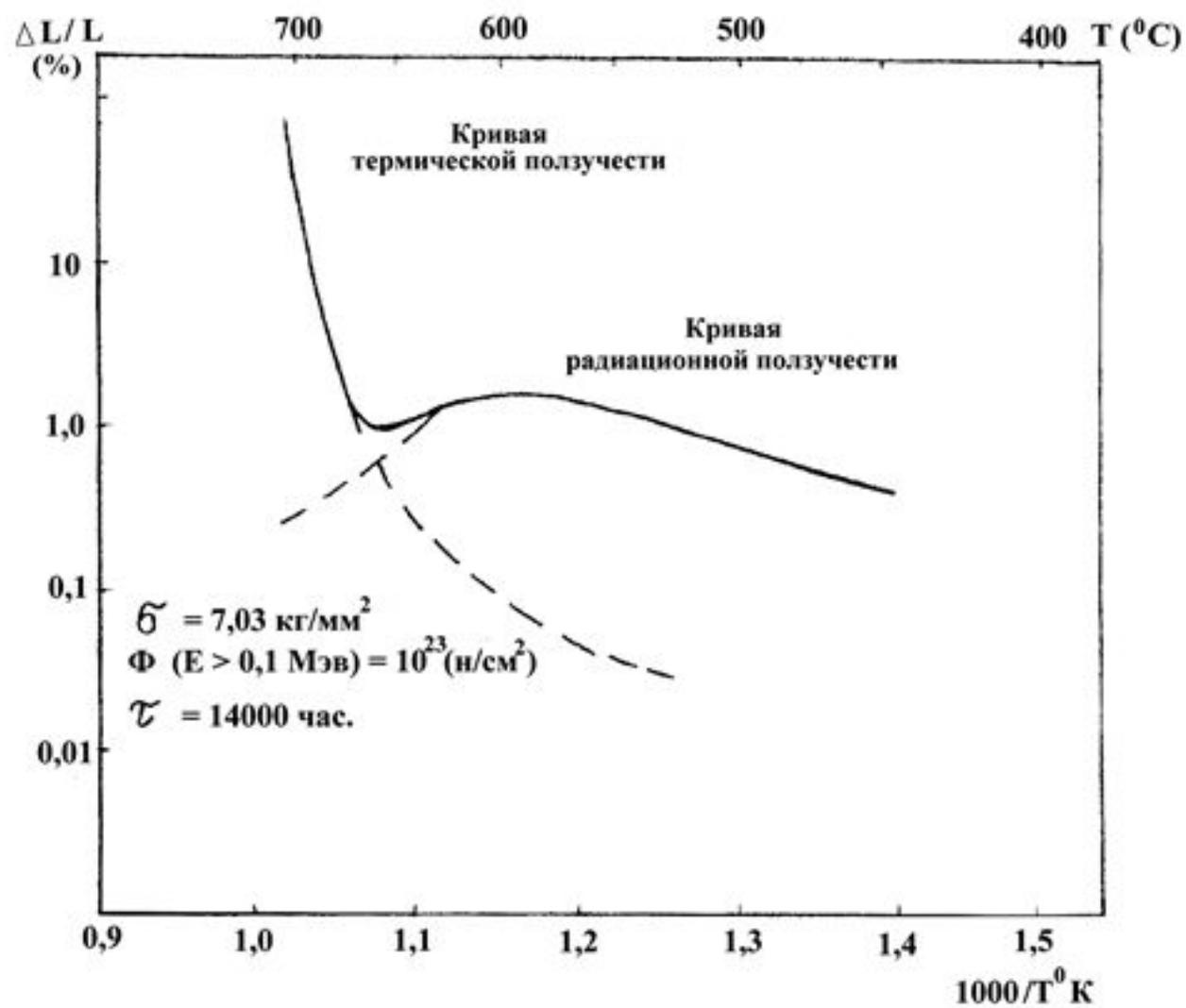
Где Φ — плотность нейтронного потока;

B — модуль ползучести (измер-ся экспериментом);

t — время облучения;

σ — напряжение;

Радиационная ползучесть, складываясь с вакансионным распуханием, увеличивает эксплуатационное формоизменение нержавеющей сталей.



Температурная зависимость термической и радиационной ползучести стали CW 316 (20% Х.Д.)

$\Delta L/L$ – относительное изменение линейного размера