

Для умеренных температур эксплуатации (400-556 °С) эффект падения пластичности материала оболочек твэлов до малых значений при высокотемпературных испытаниях наблюдается на более поздней стадии, для доз выше 30 с.н.а.

Общим фактором, ответственным за снижение пластичности конструкционных материалов под облучением, является образование радиационных дефектов. Результаты микроструктурных исследований показывают, что в исследованном диапазоне условий эксплуатации стали ЧС-68 х.д. ухудшение механических свойств, главным образом, может быть связано с образованием и ростом при высоких температурах в матрице материала мелкодисперсных вторичных фаз, а также с ростом доли занятых выделениями границ зерен.

В результате этих процессов при испытаниях увеличивается вероятность локализации механической деформации в приграничных областях матрицы. Прочность границ понижается, и разрушение может происходить в значительной степени интеркристаллитно вдоль границ [3].

Процесс порообразования на этапе облучения стали ЧС-68 х.д. в реакторе БН-600 до 10-37 с.н.а находится в начальной стадии, поэтому вкладом радиационного набухания в деградацию механических свойств материала оболочек, по-видимому, здесь можно пренебречь.

**Заключение.** Установлено, что после высокотемпературного облучения до 19-21 с.н.а общее относительное удлинение образцов из стали ЧС-68 х.д. при температурах испытаний 600-650 °С составляет 1-1,7 %.

Повышение повреждающей дозы до 37 с.н.а приводит к снижению  $\delta_{\text{общ}}^{650}$  до значений 0,5-0,7 %.

Склонность к падению пластичности при высоких температурах испытаний в первую очередь проявляется у материала, облученного в температурном диапазоне 560-640 °С.

Процесс падения пластичности стали ЧС-68 х.д., облученной при температурах 560-640 °С, связан с выпадением внутри зерен мелкодисперсной фазы и ослаблением границ зерен.

#### Библиографический список

1. Кинев Е.А., Агопьян А.В., Аверин С.А., Калашник Г.В. Состояние твэлов ТВС 917137489 реактора БН-600 после достижения максимальной повреждающей дозы 93,7 с.н.а // Сборник докладов Четвертой межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. – Дмитровград, 1996. – Т. 3. – С.137-147

2. Чуев В.В., Огородов А.Н., Шейнкман А.Г., Ланских В.Н. Служебные свойства конструкционных материалов тепловыделяющих сборок реактора БН-600 при высоких повреждающих дозах // Физика металлов и металловедение. – Т.81. – Вып. 3. – 1996. – С. 133-141

3. Аверин С.А., Кинев Е.А., Барсанов В.И., Панченко В.Л. К вопросу о разупрочнении холоднодеформированных аустенитных сталей после высокодозного облучения // Сборник докладов Третьей межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. – Дмитровград, 1994. – Т.2. – С.5-30.

4. Kozlov, A.V., Averin, A.S., Brushkova S.V. "A problem to determine short term mechanical properties changes of ferrite-martensite and austenitic steels as materials of fuel assembly of fast reactors under high dose neutron irradiation", Influence of high dose irradiation on core structural and fuel materials in advanced reactors, Obninsk, 1997, p.211-221.

УДК 539.4

## О ПРИРОДЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

*К.А. Никишина, Р.Н. Кикичев*

С.-Петербург, С.-Петербургский государственный технический университет

Коррозионное растрескивание, или коррозия под напряжением, вызывается совме-

стным действием коррозионной среды и растягивающих напряжений. Общая корро-

зионная стойкость материала в этом случае не определяет его склонности к коррозионному растрескиванию.

Аустенитные коррозионно-стойкие стали и сплавы подвержены, как известно, коррозионному растрескиванию в водных растворах, содержащих хлориды и кислород, а также в других средах и, в частности, в щелочах. Основными факторами, определяющими стойкость этих материалов к коррозионному растрескиванию, являются уровень растягивающих напряжений, агрессивность среды и температура. При этом стойкость определяется соотношением концентраций хлор-иона ( $\text{Cl}^-$ ) и кислорода и связана с изменением катодных реакций [1, 2]. К общим закономерностям влияния ионов хлора и кислорода относится необходимость их взаимного присутствия в растворе. Чем меньше содержание в воде ионов хлора, тем более высокое содержание кислорода необходимо для инициирования коррозионного растрескивания, и наоборот, чем меньше кислорода в воде, тем более высоким должно быть содержание хлор-иона. Известно, что при отсутствии растворенного кислорода коррозионно-стойкие стали типа 18–8 малочувствительны к коррозионному растрескиванию в воде, содержащей до 100 мг/кг  $\text{Cl}^-$  – при 300 °С [3]. В связи с этим основным методом защиты аустенитных коррозионно-стойких сталей и сплавов от коррозионного растрескивания помимо обработки воды с целью снижения содержания хлоридов является ее обескислороживание [4, 5]. Допустимые пределы содержания  $\text{Cl}^-$  и  $\text{O}_2$  в реакторной воде: для реакторов с водой под давлением  $\text{Cl}^- = 0,05$  мг/кг,  $\text{O}_2 = 0,02$  мг/кг; для кипящих реакторов  $\text{Cl}^- = 0,1$  мг/кг,  $\text{O}_2 = 0,3$  мг/кг [6, 7].

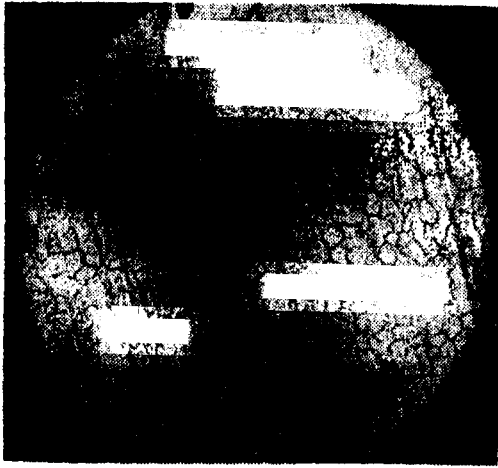
Опыт эксплуатации показывает, что коррозионные трещины в аустенитных коррозионно-стойких сталях почти всегда начинаются от макроскопических повреждений (язв, питтингов) на поверхности (рис. 1). Это можно объяснить следующим процессом. Присутствие в среде хлоридов приводит к нарушению пассивного состояния. При этом на коррозионно-стойких сталях протекает реакция



Нормальный потенциал этой реакции (потенциал пробоя) близок к 0,2–0,3 В [8].  $\text{CrCl}_3$ , взаимодействуя с водой, образует хорошо растворимые комплексы. В местах выхода дислокаций на поверхность ионы, образующие пассивирующий слой, дислоцированы и энергия их выше, чем на участках с совершенной кристаллической структурой. В такой ситуации участки поверхности металла с совершенной кристаллической структурой будут находиться в пассивном состоянии, а на участках выхода дислокаций пассивное состояние будет нарушено. В этих условиях согласно [8] возможна реализация так называемого активно-пассивного элемента. В итоге на участках, в которых нарушено пассивное состояние, металл будет растворяться.

Природа коррозионного растрескивания большинством исследователей объясняется с позиций электрохимической коррозии. Под действием растягивающих напряжений и коррозионной среды нарушается защитная пленка в ряде участков на поверхности металла, например в местах выхода дислокаций. Оголенные участки становятся анодами по отношению к остальной поверхности. На этих небольших анодных участках и локализуются коррозионные процессы. По мере углубления коррозионного поражения возрастает концентрация напряжений, способствующая снижению электродного потенциала в глубинных объемах металла. Это, в свою очередь, ускоряет проникновение коррозии внутрь металла. Согласно Г.В. Карпенко, когда напряжение превысит предел длительной прочности (с учетом влияния коррозионной фазы), возникает трещина. Авторы работы [8] связывают зарождение коррозионной трещины с образованием плоского скопления дислокаций. На участках, где металл растворяется в активном состоянии, движение дислокаций не только не тормозится поверхностью, но даже ускоряется. В связи с этим через меньший промежуток времени образуется плоское скопление дислокаций. Трещины в этом случае пересекают тело зерна.

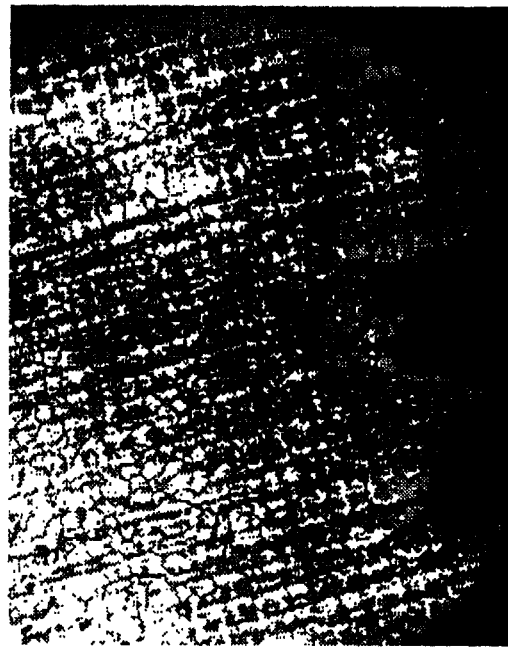
Участками зарождения трещин могут быть также границы между зернами, границы мозаичной структуры, деформированные участки кристаллической решетки и границы



а – фронтально распространяющиеся трещины различной протяженности



б – разветвление магистральной трещины



в – распространение трещин от первоначальных язвенных повреждений (тупое окончание трещин)

Р и с. 1. Вид и характер распространения трещин транскристаллитного коррозионного растрескивания в стали марки 08X18H10T

между гетерогенными (по химическому составу и напряженности) составляющими структуры. Так, авторами совместно с Б.Н. Смирновым в стали марки 08X18H10T было обнаружено образование вторичных ветвей коррозионного дендрита по плоскостям двойникования (рис. 2). Протекание коррозионных процессов внутри зародившейся трещины вызывает дополнительные напряжения из-за расклинивающего действия продуктов коррозии.

Э. Гудремон [9] считает, что объяснение механизма коррозионного растрескивания следует искать в совокупности факторов, в том числе в особенностях распределения электронов металла по уровням энергии, а также в местных искажениях кристаллической решетки, наличии и типе дислокаций, внедряющихся в процессе коррозии чужеродных атомов или ионов (например, водорода). Доказательством этого он считает тот факт, что в зависимости от химического состава сплава и его структурного состояния может получить развитие как межкристаллитное, так и транскристаллитное

растрескивание, несмотря на то, что границы зерен представляют собой области с искаженным строением, обогащенные посторонними атомами, и всегда относительно ослабленные.



Р и с. 2. Транскристаллитное коррозионное растрескивание с наружной поверхности трубы, контактирующей с хлорсодержащей средой: тупое окончание трещин; трещины по плоскостям двойникования (сталь марки 08X18H10T).

Анализ влияния состава и концентрации коррозионной среды показывает следующее. В концентрированных растворах хлоридов разрушение происходит значительно быстрее, чем в разбавленных. Но разрушение может развиваться при определенных условиях и в средах с низким и весьма низким содержанием хлоридов. Даже при использовании очень чистой дистиллированной воды и пара возможно повышение концентрации хлоридов на локальных участках. Места, где происходит передача больших количеств теплоты и постоянное кипение с образованием паровой рубашки (например, пристеночное кипение), являются наиболее опасными. Наличие различного рода тонких зазоров в местах значительных нагревов недопустимо, так как вода, поступившая в щели узлов, может превращаться в пар, что впоследствии вызовет выпадение твердых осадков — хлоридов, растворимых в ней. Повышение концентрации хлоридов может происходить не только в зазорах и трещинах, но и в условиях, когда уровень раствора в нагреваемом сосуде меняется, т. е. имеется область переменного смачивания (например, зона испарения прямооточного парогенератора низкого давления).

Хлориды могут накапливаться в отложениях продуктов коррозии. Механизм этого процесса представляется следующим. В слое отложений продуктов коррозии имеются поры, образующие систему капилляров. По части тонких капилляров теплоноситель поступает к теплопередающей поверхности, где происходит испарение. Образующийся пар удаляется по другим капиллярам. При температуре около 300 °С растворение хлоридов в паре невелико. В связи с этим концентрация хлоридов в зоне испарения возрастает, и в зависимости от толщины слоя отложений продуктов коррозии она может увеличиваться во много раз [8].

Вследствие протечек вода может попадать на наружные (нерабочие) поверхности трубных систем атомных энергетических установок и испаряться в местах контакта с ними. Даже при протечках химически обессоленной воды на поверхности трубопроводов накапливаются хлориды. Особенно интенсивное концентрирование хлоридов на-

блюдается в теплоизоляционной защите из асбеста, совелита и др. (рис. 3).



а — общий вид

б, в, — отдельные участки трубы

Р и с. 3. Трещины и язвы на внешней поверхности трубы из стали марки 08Х18Н9Т под асбестовой изоляцией.

Таким образом, теплоэнергетические условия и конструктивные особенности оборудования, трубных систем и трубопроводов, технология и качество изготовления и условия эксплуатации могут стать определяющими в работоспособности атомных и традиционных энергетических установок.

Как уже отмечалось, агрессивность среды определяется также и содержанием ки-

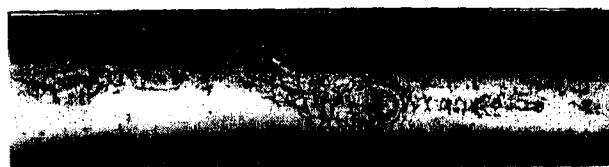
кислорода. Предполагается, что влияние кислорода на склонность к коррозионному растрескиванию объясняется дополнительной активацией ионов хлора в присутствии кислорода. Особенно чувствительны к содержанию в среде кислорода стали, склонные к межкристаллитной коррозии. Таким образом, деаэрация существенно снижает опасность коррозионного растрескивания аустенитных коррозионно-стойких сталей, содержащих хлориды.

Проблема щелочной коррозии под напряжением аустенитных коррозионно-стойких сталей менее ясна. Замечено, что если при отсутствии кислорода коррозионное растрескивание в среде хлоридов невозможно, то его наличие совсем необязательно при появлении коррозионного растрескивания в среде щелочи. Щелочное растрескивание коррозионно-стойких сталей и сплавов в реакторной воде с рН 8–11 может возникать лишь в условиях, способствующих концентрированию щелочи [1, 12]. В растворах NaOH и KOH оно происходит при небольших концентрациях и резко возрастает при концентрациях выше 30 % [11, 12].

Уровень напряжений существенно влияет на протекание процесса коррозионного растрескивания. Разрушение в условиях коррозии под напряжением является следствием двух факторов: механического и коррозионного. С увеличением напряжений повышается роль механического фактора, а с уменьшением напряжений (увеличением времени до разрушения) усиливается роль коррозионного фактора. Уровень напряжений, вызывающий коррозионное растрескивание, может быть различным. Авторам известны случаи коррозионного растрескивания, когда напряжения составляли всего 10–20 МПа.

Существенное влияние на процесс коррозии под напряжением оказывают растягивающие остаточные напряжения. Остаточные напряжения являются результатом неравномерностей деформации при холодном деформировании, неравномерного охлаждения от высоких температур, а также структурных превращений, сопровождающихся объемными изменениями, и процессов сварки. Особенно опасны локальные оста-

точные напряжения, вызываемые нарушениями технологического процесса изготовления изделия (сварочными брызгами, прижогами, законтачиванием, значительной подгибкой, забоинами, вмятинами). Эти "скрытые" виды остаточных напряжений представляют иногда большую опасность, чем внешняя расчетная нагрузка. Различные виды транскристаллитных коррозионных трещин, исследованные авторами, показаны на рис. 4.



а



б

Р и с. 4. Коррозионное растрескивание стали марки 6X18N10T в районе сварочных брызг и прижогов (42%-ный раствор  $MgCl_2$ ). а, б – вид и характер распространения макротрещин в районе сварочных повреждений,  $\times 2$ ,  $\times 17$  соответственно.

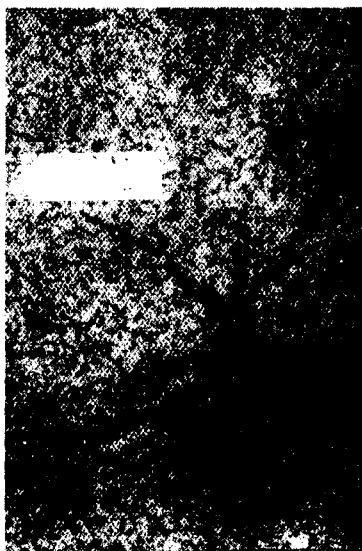
Коррозионные трещины часто бывают настолько "тонкими", что выявляются только после травления и довольно большого увеличения (рис. 5). Развитие коррозионных и коррозионно-усталостных трещин определяется и соотношениями силового и коррозионного факторов [13]. При превалировании силового фактора коррозионные транскристаллитные трещины имеют острое окончание. В высококонцентрированных растворах хлоридов трещины чаще имеют тупое окончание.

На процесс коррозионного растрескивания оказывают влияние как напряжения первого, так и второго рода. Влияние по-

следних на сопротивляемость растрескиванию мартенситно-старееющих сталей особенно велико. Создание на поверхности изделий сжимающих напряжений препятствует протеканию процесса коррозионного растрескивания.



а



б

Рис. 5. Семейство коррозионных трещин в стали 08Ч18Н9Т, расположенных в зоне сварочного прижога,  $\times 100$ : а – без разветвления; б – после электрического травления в щавелевой кислоте

Учитывая определяющее влияние никеля на повышение сопротивляемости сталей и сплавов коррозионному растрескиванию, а также влияние температурных условий на коррозионные процессы, эти вопросы подлежат специальному рассмотрению [14–16].

#### Библиографический список

1. Конструкционные материалы АЭС / Ю.Ф. Баландин, И.В. Горынин, Ю.И. Звездин, В.Г. Марков. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 280 с.
2. Indig M.E., McIlree A.R. High Temperature Electrochemical Studies of the Stress Corrosion of Type 304 Stainless Steel // Corrosion, 1979. – V. 35. – № 7. – P. 288–295.
3. Andresen P.A., Duquette D.F. Slow Strain Rate Stress Corrosion Testing at Elevated Temperatures and High Pressures // Corrosion Science, 1980. – V. 20. – № 2. – P. 221–223.
4. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей. – Киев: Наук. думка, 1977. – 264 с.
5. Влияние радиационно-химических воздействий на коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сплавов / И.В. Горынин, О.А. Кожевников, К.А. Никишина и др. // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ХФТИ, 1983. – Вып. 3(26). – С. 45–53.
6. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. – М.: Атомиздат, 1980. – 256 с.
7. Коррозионно-стойкие стали и сплавы для оборудования и трубопроводов АЭС / В.Г. Азбукин, Ю.Ф. Баландин, В.Н. Павлов и др. – Киев: Наук. думка, 1983. – 142 с.
8. Герасимов В.В., Монахов А.С. Материалы ядерной техники. – М.: Атомиздат, 1973. – 336 с.
9. Гудремон Э. Специальные стали: Пер. с нем. – М.: Металлургиздат, 1959. – Т. 1. – 952 с.
10. Конобеевский С.Г. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. – М.: Атомиздат, 1967. – 402 с.
11. Погодин В.П., Богоявленский В.Л., Сентюрев В.П. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. – М.: Атомиздат, 1970. – 422 с.
12. Park Y.S., Agrawal A.K., Staehle R.W. Inhibitive Effect of Oxyanions of the Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel in Boiling 20N NaOH Solution // Corrosion, 1979. – V. 35. – № 8. – P. 333–339.
13. Особенности возникновения и развития трещин при коррозионно-усталостных высокотемпературных испытаниях стали марки 0X18H10T / В.А. Жуков, И.Е. Колосов, Т.К. Маринец и др. // Металловедение. № 12. – Л.: Судостроение, 1968. – С. 98–103.
14. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 656 с.
15. Паршин А.М., Тихонов А.Н., Кижичев Р.Н. Коррозия металлов в ядерном энергомашиностроении. Изд. 2-е. – СПб.: Политехника, 2000. – 104 с.
16. Parshin A.M. Structure, Strength and Radiation Damage of Corrosion-Resistant Steels and Alloys // American Nuclear Society. La Grande Part, Illinois, USA, 1996. – P. 361.