

## ПОВЫШЕНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ ВНУТРИКОРПУСНЫХ СИСТЕМ АТОМНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Разработана и исследована малоуглеродистая сталь марки 02X19N14TC-VI и предложен способ ее химико-термической обработки, обеспечивающий значительное повышение водородостойкости деталей внутриреакторных устройств.

Розроблена і досліджена малоуглеродистая сталь марки 02X19N14TC-VI та запропоновано спосіб її хіміко-термічної обробки, що забезпечує значне підвищення водородостойкості деталей внутрішньореакторного пристроїв.

Developed and investigated low-carbon steel grades 02H19N14TCH-VI, and a method for its chemical and thermal processing, which provides a significant increase in in-core devices vodorostoykosti details.

Наиболее распространенные аустенитные стали (например, коррозионно-стойкие стали марок 08X18H10T, 03X16H15M3, 03X18H12), а также другие аналоги, не обеспечивают требуемого уровня и стабильности основных физико-механических и служебных характеристик, что снижает работоспособность и эксплуатационную надежность внутрикорпусных элементов и технологических систем реакторного оборудования в условиях длительного взаимодействия с водородосодержащими рабочими средами.

Основными недостатками стабилизированных аустенитных хромоникелевых сталей типа 18-8 и подобных композиций являются их склонность к радиационному охрупчиванию, снижению водородостойкости и преждевременной потере герметичности тонкостенных сварных конструкций высокотемпературных технологических систем атомной и водородной энергетики, обусловленная структурной неоднородностью (скопления, строчечность) и низкой сцепляемостью титансодержащих фаз внедрения с матрицей. Известные отечественные и зарубежные нестабилизированные коррозионно-стойкие хромоникелевые стали типа 18-10, 18-12, не проявляют выраженной структурной неоднородности выделения титан- и ниобийсодержащих фаз. Однако недостатками этих известных аналогов являются отсутствие требуемого уровня и стабильности основных физико-механических свойств, низкая радиационная, коррозионная и водородостойкость при температурах эксплуатации реакторного оборудования и повышенная чувствительность металла сварных соединений к коррозионному и водородному растрескиванию под напряжением, обусловленная отсутствием контроля и колебаниями ряда легирующих и примесных элементов в весьма широких концентрационных пределах.

Выполненный анализ показал, что задача создания высокотехнологичной аустенитной свариваемой стали с повышенной технологичностью, коррозионной, радиационной и водородостойкостью является по-прежнему актуальной.

Целью работы является создание и исследование состава, структуры, механических свойств и водородопроницаемости разработанной стали марки 02X19N14TC-VI и разработка способа ее химико-термической обработки,

обеспечивающий значительное повышение водородостойкости деталей внутриварных устройств.

При разработке малоуглеродистой высокотехнологичной стали марки 02X19H14TC-BI были использованы следующие технологические приемы, позволяющие повысить ее технологичность, свариваемость, коррозионную, радиационную стойкость и водородостойкость предложенной стали по сравнению с аналогами:

- ограничение суммарного содержания таких элементов, как алюминия, кремния, углерода, азота, кислорода, серы и фосфора для обеспечения гарантированного уровня физико-механических свойств;

- введение микролегирующих и модифицирующих добавок алюминия, иттрия и кальция, как элементов с высокими термодинамическими и особыми физико-химическими свойствами;

- модифицирование стали азотом в определенном соотношении с углеродом и титаном с целью повышения термической стабильности как основного металла, так и металла шва и зоны термического влияния при температурах технологических и сварочных нагревов и повышения водородостойкости.

В результате была разработана высокотехнологичная аустенитная свариваемая сталь марки 02X19H14TC-BI, микролегируемая алюминием, иттрием и кальцием, а также содержащей азот в определенном соотношении с углеродом и титаном, с контролируемой чистотой металла по остаточным вредным примесям – сере и фосфору, обеспечивающая более высокий уровень физико-механических, сварочно-технологических и служебных характеристик стали по сравнению с известными аналогами [1].

Выполнены химический, фазовый, металлографический, электронно-микроскопический анализ, анализ фазового состава и микроструктуры разработанной стали после длительного теплового старения, оценка ее коррозионной стойкости и водородопроницаемости, механические испытания.

Установлено, что разработанная сталь отличается от известных аналогов тем, что кроме углерода, кремния, марганца, хрома, никеля, титана, серы, фосфора и железа, она дополнительно содержит алюминий, иттрий, кальций при ограничении суммарного содержания следующих элементов:

- суммарное содержание алюминия и кремния не более 0,8%;
- суммарное содержание углерода и азота не более 0,025%;
- суммарное содержание серы и фосфора не более 0,04%.

Применение вакуумной выплавки, чистых шихтовых материалов, ограничение количества углерода (0,005-0,015%), азота (0,01-0,02%), титана (0,08-0,3%) и примесей позволило значительно снизить количество неметаллических включений в разработанной стали (0,5–1 балл) не только по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8, 15-15, но и с высококачественными стабилизированными аустенитными сталями и сплавами типа 20-45, применяемыми в атомной энергетике с использованием ВИП. В разработанной стали удалось также обеспечить более равномерное распределение неметаллических включений в материале: отсутствуют скопления фаз внедрения титана и направленное (строчечное) расположение фаз.

Модифицирование стали азотом в указанном соотношении с углеродом и титаном существенно улучшает структурную стабильность металла при рабочих температурах, способствуя формированию при соответствующей термообработке в достаточном количестве мелкодисперсных карбидных и нитридных фаз. Это обеспечивает снижение структурной неоднородности в металле и повышает энергию активации диффузионных процессов атомов водорода, т.е. уменьшает его термодинамическую активность в  $\gamma$ -железе. При этом обеспечение требуемого уровня водородопроницаемости и основных физико-механических характеристик стали в условиях длительного воздействия рабочих температур и коррозионно-активных водородосодержащих сред достигается за счет формирования устойчивой дислокационной структуры, определяющей оптимальную плотность активных плоскостей скольжения под действием эксплуатационных нагрузок.

Введение в предлагаемую сталь микролегирующих и модифицирующих добавок алюминия, иттрия и кальция улучшает ее структурную стабильность при рабочих температурах и, как следствие, весь комплекс основных физико-механических и служебных свойств, положительно влияет на снижение диффузионной подвижности атомов водорода в кристаллической решетке аустенитной стали.

Контролирование чистоты металла по остаточным вредным примесям сере и фосфору обеспечивает более высокий уровень физико-механических и технологических характеристик стали.

В разработанной стали не происходит значительное укрупнение дисперсных частиц и преимущественное выпадение их на границах зерен после старения в отличие от сталей обычной выплавки (сталь типа 03X18H13). Однако в результате старения несколько возрастают средние размеры частиц как внутри ( $\sim 40$  нм), так и на границах зерен ( $\sim 70$  нм), а также объемная плотность распределения частиц с  $10^{14}$  до  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>3</sup>. Внутри зерен дислокации расположены значительно равномернее, чем в стали типа 03X18H13 после соответствующей термообработки.

Таким образом, разработанная сталь 01X18H13ТЧ-ВИ обладает большей структурной стабильностью при повышенных температурах, имеет более тонкие и чистые границы зерен, повышенную прочность межкристаллитной связи, развитую поверхность межфазных границ (вследствие дисперсности и однородности выпадения частиц второй фазы). Методом микродифракции установлено, что они представляют собой карбонитриды типа Ti(C, N).

Установлено, что в разработанной стали по сравнению с известными аналогами наблюдается самый длительный инкубационный период формирования карбидных (и интерметаллидных) фаз и подтвержденное результатами микродифракционного фазового анализа достаточно равномерное распределение карбидных фаз в объеме зерна.

По результатам микроструктурного анализа в предлагаемой стали не обнаружено выделения карбидов хрома типа Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и  $\sigma$ -фазы при выдержках длительностью до 500 ч в отличие от известных аналогов, в которых в температурном интервале 500-750°C время до появления вторичных карбидных фаз со-

ставляло от нескольких минут до нескольких часов, а до появления интерметаллидной  $\sigma$ -фазы – от 50 до 500 часов.

В разработанной стали вследствие дисперсности и однородности выпадения частиц вторичной фазы обеспечена развитая поверхность межфазных границ, являющихся потенциальными стоками для радиационных дефектов. Этим достигается как относительная равномерность распределения радиационных дефектов в объеме, так и уменьшение их удельной концентрации. Такое структурное состояние способствует замедлению эволюции дислокационно-дефектной структуры и снижению радиационной повреждаемости в условиях нейтронного облучения в стали 02X19H14TЧ-ВИ по сравнению с аналогами типа 18-8 обычной выплавки с неоднородным, преимущественно граничным выпадением хромистых карбидов и  $\sigma$ -фазы. Также снижается склонность разработанной стали к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (НТРО) по сравнению с аналогами типа 18-8 обычной выплавки вследствие замедления локализации пластической деформации и снижения темпа падения деформационной способности разработанной аустенитной стали, что увеличивает ее ресурс работы при температурах 300-450°C.

Показано, что разработанная сталь, не проявившая склонности к МКК в температурном интервале 500-650°C, после выдержек длительностью до 500 ч, обладает более высокой стойкостью против межкристаллитной коррозии по сравнению с аналогами типа 03X18H13 и 03X16H15M3Б с более высоким содержанием углерода (0,03%) при практически таком же содержании никеля, время до проявления склонности к МКК в которых в температурном интервале 500-750°C может составлять от 1 до 50 часов.

Определены механические характеристики разработанной стали в широком интервале температур, превосходящие характеристики отечественных и зарубежных аналогов при меньшем количестве углерода в его марочном составе вследствие развитой поверхности межфазных границ и высокой дисперсности карбидов и карбонитридов титана (табл. 1).

Таблица 1

Механические характеристики предлагаемой стали  
и ее нестабилизированных аналогов

Состав	Механические характеристики при 20 °С, не менее			
	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
01X17H12TЧ-ВИ	510	190	50	75
01X18H13TЧ-ВИ	530	200	46	75
02X19H14TЧ-ВИ	550	220	45	70
03X18H13	450	180	40	65
304L AISI	485	175	40	60
316L AISI	520	195	40	60
304 AISI	500	185	40	60
316 AISI	520	205	40	50

Выявлено повышение пластичности в температурном интервале склонности к НТРО и спрогнозировано увеличение ресурса разработанной стали в этом интервале в сравнении с известными аналогами, применяемыми в атомной энергетике для изготовления тонкостенных конструкций активной зоны реакторных установок. Установлено повышение горячей и холодной технологической пластичности предлагаемой стали по сравнению с известными аналогами.

Исследование водородопроницаемости позволило выявить концентрационные и температурные зависимости проницаемости водорода сквозь разработанную сталь и аналоги, анализ которых показал, что разработанная сталь обладает в 1,5-2 раза меньшей водородопроницаемостью по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8 и 18-13 и уступает только высоконикелевым сплавам, содержащим 35-45% никеля [1].

Водородопроницаемость разработанной стали и аналогов в интервале температур 300-700°C возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону  $P=P_0 \cdot \exp(-E/RT)$ , где  $P$  – водородопроницаемость материала;  $P_0$  – предэкспоненциальный множитель, зависящий от материала;  $E$  – энергия активации процесса водородопроницаемости;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Выявлены основные закономерности легирования аустенитных сталей и сплавов, обеспечивающие снижение в них диффузионной подвижности водорода и их водородопроницаемости: обеспечение содержания хрома в количестве 18-20%, увеличение количества никеля, введение в твердый раствор упрочняющих добавок молибдена, титана, ниобия и других элементов, увеличение количества алюминия до 0,5%, ограничение суммарного содержания примесей серы и фосфора, микролегирование иттрием, кальцием и азотом [1].

Предлагаемая сталь превосходит по механическим, технологическим характеристикам и водородостойкости ближайшие аналоги типа 18-8 и 18-13 и может быть рекомендована для изготовления тонкостенных конструкций высокотемпературных технологических систем атомной и водородной энергетике, подвергающихся длительному воздействию различных хлорсодержащих и водородосодержащих сред, в том числе для оболочек чехлования гидридных изделий, тепловыделяющих элементов и других узлов внутрикорпусных устройств реакторных установок.

Перспективным способом повышения водородостойкости тонкостенных конструкций атомной энергетике является создание защитных оксидных покрытий на поверхности аустенитных сталей в процессе их высокотемпературного окисления в различных газовых средах.

Проведены физико-химический анализ, локальный микрорентгеноспектральный анализ, микроструктурный и электронно-микроскопический анализ, измерение микротвердости оксидных пленок на поверхности разработанной стали 02X19H14ТЧ-ВИ и аналогов и измерение их водородопроницаемости в окисленном и исходном состоянии.

Получены зависимости привеса и толщины окисной пленки при окислении в различных газовых средах. Выявлено влияние легирующих элементов в стали на интенсивность процесса окисления в различных газовых средах. Пока-

зано, что наиболее жаростойкими в температурном интервале 650-750 °С являются разработанные стали, содержащие 18-20 % хрома, 0,3-0,5% алюминия, 12-14 % никеля и 0,05-0,1 % иттрия [2].

Выбраны рациональные режимы окисления исследованных материалов в различных газовых средах: в атмосфере паров воды, углекислого газа и воздуха. Выявлено наиболее интенсивное окисление исследованных материалов в атмосфере паров воды в температурном интервале 650-750 °С [2]. Выбран рациональный режим окисления в водяном паре при температуре 700 °С и с длительностью выдержки не менее 100 ч, обеспечивающий снижение водородопроницаемости во времени на порядок.

В связи с перспективностью применения аустенитных хромоникелевых коррозионно-стойких сталей и сплавов в водо-водяных реакторных установках исследовались кинетические зависимости проницаемости водорода из газовой фазы при одновременном воздействии водяного пара, как окислительной среды, на поверхность выхода водорода применяемой стали типа X18H10T и разработанной стали. 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 06X18H10T без иттрия снижается примерно на 2 порядка, а предлагаемой стали 02X19H14ГЧ-ВИ, содержащей 0,1% иттрия, на 3 порядка [2].

На основании проведенных исследований предложен, апробирован и рекомендован способ химико-термической обработки аустенитных хромоникелевых сталей, включающий в себя 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 часов. 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 [2].

Формируемые оксидные пленки имеют сложное многослойное строение, соотношение толщин слоев которых, а также их общая толщина может значительно изменяться (от 5 до нескольких десятков мкм) в зависимости от содержания легирующих элементов и параметров химико-термической обработки в окислительной среде. 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.

Предложенный способ химико-термической обработки обеспечивает эффективное снижение коэффициента диффузии и водородопроницаемости обрабатываемой стали, в соответствии с данными таблицы 2. В разработанной стали и стали типа 18-8 после обработки по указанному режиму энтропийный член  $P_0$  в экспоненциальной зависимости водородопроницаемости  $P=P_0 \cdot \exp(-E/RT)$  снижается на 2 и 3 порядка соответственно при неизменной энергии активации процесса  $E$  (табл. 2).

Таблица 2

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

Марка стали	$P_0$ , см <sup>3</sup> ·мм/см <sup>2</sup> ·с·атм	$E$ , ккал/г·атом	$P_{600\text{ }^\circ\text{C}}$ , см <sup>3</sup> ·мм/см <sup>2</sup> ·с·атм
02X19H14TЧ-ВИ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	15,1	$7,5 \cdot 10^{-6}$
06X18H10T	$3,2 \cdot 10^{-5}$	14,5	$1 \cdot 10^{-5}$
06X18H10T, окисление на воздухе	$3,6 \cdot 10^{-6}$	14,5	$1,1 \cdot 10^{-6}$
06X18H10T, окисление в водяном паре	$1,9 \cdot 10^{-6}$	14,5	$5,5 \cdot 10^{-7}$
02X19H14TЧ-ВИ, окисление в водяном паре	$3 \cdot 10^{-6}$	15,1	$9 \cdot 10^{-8}$
06X18H10T, циклическое	$1 \cdot 10^{-7}$	14,5	$3 \cdot 10^{-8}$
02X19H14TЧ-ВИ, циклическое окисление	$3 \cdot 10^{-8}$	15,1	$8 \cdot 10^{-9}$

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность снижения водородопроницаемости разработанной 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.

#### **Выводы по работе:**

Научная новизна выполненных исследований определяется:

- разработкой более экономичных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей с умеренным содержанием никеля, микролегированных алюминием и иттрием, по жаростойкости не уступающих сплавам типа X20H45, что свидетельствует о возможности обеспечения их водородопроницаемости на уровне высоконикелевых сплавов после циклического окисления по разработанным режимам;
- разработкой способа химико-термической обработки деталей внутриреакторных устройств, позволяющего снизить водородопроницаемость разработанной аустенитной хромоникелевой стали после циклического окисления на три порядка по сравнению с неокисленным состоянием.

Практическая значимость выполненных исследований состоит в:

- разработке рекомендаций по рациональному выбору химического состава материала оболочки и применению разработанного режима циклического окисления для создания многослойных систем очехловки отдельных элементов и блоков гидридных изделий, обеспечивающих повышение их ресурса и надежности;

- обосновании получения материала с предельно низким уровнем проницаемости водорода за счет выбора рационального химического состава и применения разработанной химико-термической обработки.

Полученные в работе новые научные результаты нашли отражение при создании коррозионно-стойких конструкционных материалов с заданным уровнем проницаемости 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.

#### Список литературы

1. Яковицкая М.В Ганзуленко О.Ю., Кириллов Н.Б., Петкова А.П. Исследование водородопроницаемости и оценка работоспособности аустенитных сталей и сплавов в водородосодержащих средах // Научно-технические ведомости СПбГПУ, сер. Наука и образование. - 2011. - №3. -С. 218-224.

2. Ганзуленко О.Ю., Кириллов Н.Б., Петкова А.П., Яковицкая М.В. Повышение водородостойкости аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей для высокотемпературных технологических систем энергетических установок. Научно-технические ведомости СПбГПУ, сер. Наука и образование. - 2012. №3. -С. 252-257.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Ткачовим В.В.  
Надійшла до редакції 10.10.2012*

УДК 681.52

© И.В. Кмитина, А.В. Доронин

## **ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ЗАГРУЗКОЙ КАНАЛА СВЯЗИ В СИСТЕМЕ КОНТРОЛЯ КОНВЕЙЕРНЫХ ЛИНИЙ**

Рассматривается применение нейросетевых технологий для распознавания изображений состояния конвейерных линий и принятия решения о дальнейшей передаче этого изображения по каналу связи для предотвращения возникновения аварийной ситуации.

Розглядається застосування нейромережевих технологій для розпізнавання зображень стану конвеєрних ліній і прийняття рішення щодо подальшої передачі цього зображення по каналу зв'язку з метою запобігання виникнення аварійної ситуації.

Application of neural network technologies is examined for image recognition of conveyer lines state and making decision about further this image transfer on a communication channel for prevention appearance of emergency situation.