

DOI 10.5862/JEST.254.1

УДК 669.1.017:669.15.194.56

Д.А. Артемьева, А.Д. Хайдоров

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ X18H9 И X16H11M3

D.A. Artemyeva, A.D. Haidorov

INFLUENCE OF NITROGEN ON THE CORROSION RESISTANCE OF CHROMIUM-NICKEL STEELS CR18NI9 AND CR16NI11MO3

Исследовано влияние азота на питтинговую коррозию в стояночных условиях аустенитной хромоникелевых сталей марок X18H9 и X16H11M3 и их сварных соединений. Установлено положительное влияние увеличения содержания азота при уменьшении содержания углерода в стали на сопротивление питтинговой коррозии. Определены значение критической температуры питтингообразования, а также безопасные пределы изменения температуры и состава окружающей среды, обеспечивающие отсутствие очагов локальной коррозии в условиях хранения, монтажа, пуска-наладки и ввода в эксплуатацию оборудования РУ БН-1200.

АУСТЕНИТНЫЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫЕ СТАЛИ; КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ; ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ; КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ.

The paper investigated the influence of nitrogen on pitting corrosion in austenitic Cr-Ni steels of grades 18Cr-9Ni and 16Cr-11Ni-3Mo and their welded joints under parking conditions. It was established that increasing the content of nitrogen while decreasing the carbon content had a positive influence on the pitting resistance. We determined the value of the critical temperature of pitting formation and the safe range of temperature and composition of the environment ensuring no pockets of local corrosion can emerge while the FBR-1200 equipment is stored, installed, or put into operation.

AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL; CORROSION RESISTANCE; PITTING CORROSION; CRITICAL PITTING TEMPERATURE.

Введение

В настоящее время основным конструкционным материалом для изготовления различного оборудования атомных энергетических установок (АЭУ) служит аустенитная нержавеющая сталь различных марок [1–4]. Для АЭУ на быстрых нейтронах (БН) с натриевым теплоносителем применяется сталь марок 09X18H9 и 08X16H11M3. Однако эти материалы не удовлетворяют требованию по ресурсу корпуса реактора и другого оборудования перспективных АЭУ – 60 лет [1, 2]. Для обеспечения требуемого срока службы оборудования из стали марок 09X18H9 и 08X16H11M3 необходимо повысить их служебные характеристики, а именно: сопро-

тивление ползучести, термическое старение, радиационное распухание и охрупчивание. Кроме того, требуется также увеличить сопротивление коррозии стали, чтобы исключить повреждения конструкций при монтаже.

Известно [5], что аустенитные коррозионно-стойкие стали X18H9 и X16H11M3 имеют склонность к питтинговой коррозии. При проектной эксплуатации оборудования АЭС с реакторными установками типа БН условия для возникновения питтинговой коррозии маловероятны. В период плановой эксплуатации энергоблоков корпус реактора и узлы реакторной установки, изготавливаемые из коррозионно-стойкой аустенитной стали, находятся внутри помещений

реакторного отделения и не подвергаются воздействию внешней атмосферы.

Однако можно дать сравнительную оценку относительной стойкости против питтинговой коррозии этих сталей в предэксплуатационный период, когда возможно возникновение условий для питтинговой коррозии на поверхности оборудования. Во время хранения, транспортировки, монтажа и ввода в эксплуатацию оборудование, изготовленное из стали типа X18H9 и X16H11M3, может подвергаться воздействию внешней атмосферы, в том числе влажного воздуха, содержащего хлориды. При снижении температуры (например, в ночное время) возможна конденсация влаги воздуха, содержащей хлориды, на поверхности оборудования, а при последующем повышении температуры воздуха происходит частичное или полное высыхание влаги с накоплением на поверхности сухих хлоридов или их водных растворов.

Как показывает практика строительства и ввода в эксплуатацию российских энергоблоков АЭС, период от изготовления оборудования до пуска АЭС в эксплуатацию может составлять 1–3 года и более. В это время оборудование может периодически подвергаться воздействию конденсата атмосферной влаги с довольно высокой концентрацией хлоридов. Суммарное время воздействия на оборудование таких агрессивных растворов хлоридов с концентрацией ~ 3 % и более даже для стран с влажным морским климатом составляет примерно 10 % времени от подготовки до пуска блока в эксплуатацию.

Анализ перспективных материалов для атомных энергетических установок показал, что мировые тенденции направлены на применение материалов, легированных азотом [6–8]. Введение азота способствует повышению кратковременной и длительной прочности, а также коррозионной стойкости хромоникелевых нержавеющей аустенитных сталей [9–15]. При этом неясным остается вопрос о наиболее эффективной и обоснованной концентрации азота, а также о количественном соотношении азота и угле-

рода в стали, в частности это относится к коррозионной стойкости.

Таким образом, изучение влияния азота на коррозионную стойкость аустенитных марок стали, применяемых для перспективного оборудования реактора на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем, — актуальная задача, решение которой позволит определить пути повышения срока службы изготавливаемых из них элементов реакторных установок.

Целью нашей работы было исследование влияния содержания азота и количественного соотношения азота и углерода в стали марок X18H9 и X16H11M3 на их коррозионную стойкость в условиях питтинговой коррозии.

Материал и методика исследования

Материалом исследования стала аустенитная нержавеющая сталь марок X18H9 и X16H11M3, разработанная ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» для высокотемпературного оборудования реакторных установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем [16]. Для исследований использовали три промышленных плавки стали марки 08X16H11M3 и три — стали марки 10X18H9 с различным содержанием углерода и азота при постоянстве их суммы. Максимальное содержание углерода принято на основании требований к марочному составу стали (не более 0,08 % масс.). Содержание азота варьировалось от 0,02 до 0,09 % масс.

Сплавы выплавляли в вакуумно-индукционных печах при разливке в изложницы с массой слитка ~ 500 кг. Ковка слитков после обточки проводилась на сутунку размером 50×190×1010 мм. Сутунка поставлялась без термической обработки, термическая обработка проводилась в условиях научно-производственного экспериментального комплекса (НПЭК) ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» по следующему режиму: аустенизация при температуре 1050 °С, выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе. Фактический химический состав исследованных сплавов приведен в табл. 1, 2.

Таблица 1

Химический состав исследованных плавок стали X18H9

Плавка	Химический состав, % масс.														
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	W	V	Ti	S	P	N	Al	Nb
0,09C+0,02N	0,09	1,47	0,43	18,0	9,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,006	0,011	0,02	0,07	0,01
0,06C+0,05N	0,06	1,42	0,45	17,74	9,35	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,002	0,012	0,05	0,08	0,10
0,02C+0,09N	0,02	1,47	0,44	17,68	9,20	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,003	0,012	0,09	0,06	0,10

Таблица 2

Химический состав исследованных плавок стали X16H11M3

Плавка	Химический состав, % масс.														
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	W	V	Ti	S	P	N	Al	Nb
0,08C+0,01N	0,0	1,32	0,70	16,15	10,98	0,03	2,26	0,02	0,01	0,0	0,00	0,011	0,01	0,06	0,01
0,06C+0,06N	0,06	1,45	0,57	15,72	11,10	0,03	2,30	0,02	0,01	0,05	0,002	0,011	0,06	0,06	0,11
0,02+0,06N	0,02	1,26	0,61	15,62	11,11	0,02	2,38	0,02	0,01	0,05	0,002	0,01	0,06	0,07	0,10

Учитывая характер воздействия окружающей среды на сталь в предэксплуатационный и эксплуатационный период в составе АЭУ БН, целесообразно рассмотреть влияние азота на стойкость против питтинговой коррозии стали марок X18H9 и X16H11M3 в условиях стояночной коррозии. В связи с этим исследования проводили в условиях, приближенных к натурным условиям хранения оборудования реакторных установок при строительстве (длительные испытания):

коррозионная среда – 3 %-й раствор NaCl в дистиллированной воде;

базовая продолжительность испытаний – 1000 и 3000 ч;

температура испытаний – 23 ± 2 °С.

С целью определения безопасных пределов изменения температуры и состава окружающей

среды, обеспечивающих отсутствие очагов локальной коррозии в условиях хранения, монтажа, пуска-наладки и ввода в эксплуатацию оборудования перспективных реакторных установок (РУ) на быстрых нейтронах, были проведены ускоренные испытания образцов стали типа X18H9 и X16H11M3 и их сварных соединений на критическую температуру питтингообразования.

Испытания проводили на образцах $2 \times 15 \times 15$ мм основного металла и образцах $2 \times 15 \times 60$ мм, вырезанных из сварного соединения, для плавок с повышенным содержанием азота и пониженным содержанием углерода стали марок X18H9 и X16H11M3.

Химический состав проволоки и металла шва, выполненного сварочными материалами, приведен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав металла шва (наплавленный металл), выполненного сварочными материалами, использованными для изготовления сварных проб из стали марок X18H9 и 08X16H11M3

Способ сварки – материал	Содержание элементов, % масс.										Содержание феррита, % объемн.
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N ₂		
РДС-48А-1	≤0,09	≤0,7	1,2–2,5	≤0,025	≤0,030	16,5–19,0	9,0–11,0	1,1–1,8	н.о.		2–5
АрДС-Св-04X17H10M2	≤0,09	≤0,7	0,8–2,0	≤0,020	≤0,030	16,0–18,5	9,0–11,0	1,0–2,0	н.о.		2–5

Примечание: н.о. – не определен.

Испытания на питтинговую коррозию проводили по химическому методу согласно ГОСТ 9.912-89 [17] в 10%-м растворе треххлористого железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в 3%-м растворе NaCl . Ускоренные испытания проводились на образцах на критическую температуру питтингообразования ($T_{\text{кпн}}$) основного металла и образцах, вырезанных из сварного соединения для плавов с пониженным содержанием углерода и повышенным содержанием азота стали X18H9 и X16H11M3. Испытания проводили по оригинальной методике в 10%-м растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приготовленном в соответствии с ГОСТ 9.912-89, при термостатировании испытательных ячеек и последовательном повышении температур от 0 до 25 °С через каждые 5 °С с выдержкой в течение 24 ч при каждой температуре. Точность поддержания температуры составляла ± 1 °С. Критическую температуру питтингообразования определяли как максимальную температуру, при которой не образуются питтинги.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Основной металл

Исследовали основной металл стали X18H9 и X16H11M3 в условиях, приближенных к натурным условиям хранения оборудования РУ при строительстве, а именно в 3%-м растворе NaCl при температуре испытаний 23 ± 2 °С. Полученные результаты показали, что после коррозионных испытаний в течение 1013 ч следов коррозии и питтингов видимого размера (при увеличении $\times 4$ и $\times 10$) на всех образцах не обнаружено (рис. 1). Отклонение потери массы образцов от средних значений составляло не более

± 37 %. Скорость общей (сплошной) коррозии в этих условиях можно оценить на уровне менее 0,0005 мм/год для большинства плавов. Исключением являются следующие плавки: сталь X18H9 с содержанием 0,09C+0,02N и сталь X16H11M3 с содержанием 0,08C+0,01N, для которых скорость общей коррозии составила соответственно 0,0007 и 0,00058 мм/год. Следует отметить, что и для плавки стали марки X18H9, содержащей 0,06C+0,05N, скорость коррозии составила 0,00056 мм/год.



Рис. 1. Поверхность образцов из стали X16H11M3 после испытаний в 3%-м растворе NaCl длительностью 1013 ч

При втором осмотре, проведенном после 3029 часов испытаний, на образцах всех плавов стали марки X18H9 и одной плавки стали марки X16H11M3 (0,08C+0,01N) обнаружены (при увеличении $\times 10$) одиночные питтинги на поверхности диаметром до 0,1 мм (рис. 2). Расчетная скорость коррозии, выраженная в г/см²час, снизилась для образцов практически всех плавов. Максимальную стойкость против питтинговой коррозии показали образцы из стали X16H11M3 с минимальным содержанием углерода 0,02 %.

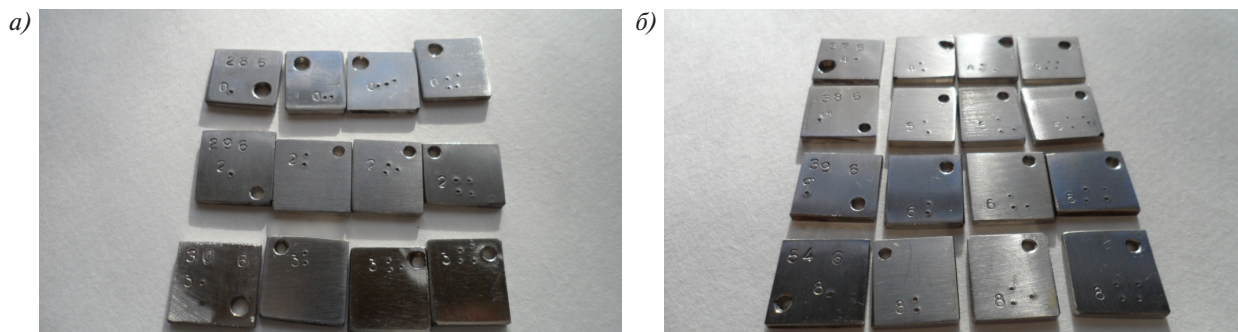


Рис. 2. Одиночные питтинги на поверхности образцов из стали X18H9 (а) и X16H11M3 (б) после испытаний в 3%-м растворе NaCl длительностью 3029 ч

В табл. 4 представлены экспериментальные данные по стойкости стали марок X18H9 и X16H11M3 с различным содержанием углерода и азота к питтинговой коррозии в условиях, имитирующих условия хранения, монтажа и ввода в эксплуатацию оборудования РУ типа БН. Из полученных данных видно, что скорость коррозии в 3%-м растворе NaCl убывает с увеличением содержания азота и уменьшением содержания углерода в стали. Динамика снижения скорости коррозии во времени показана на рис. 3.

Как видно из рис. 3, скорость коррозии сталей типа X18H9 и X16H11M3 в условиях, имитирующих условия стояночной коррозии, снижается при увеличении времени выдержки с 1013 до 3029 ч для всех плавков с различным содержанием азота и углерода. Тенденцию снижения скорости коррозии во времени можно объяснить закономерностью снижения скорости роста зародившихся питтингов по мере увеличения их глубины [18].

Таблица 4

Питтинговая коррозия в 3%-м растворе NaCl образцов из стали марок X18H9 и X16H11M3 с различным содержанием углерода и азота

Марка стали	Плавка (содержание С и N, % масс.)	При продолжительности испытаний			
		1013, час		3029, час	
		Средние относительные потери массы, г/см ² ×10 ⁴	Средняя скорость коррозии, г/см ² ч×10 ⁴	Средние относительные потери массы, г/см ² ×10 ⁴	Средняя скорость коррозии, г/см ² ч×10 ⁴
X18H10	0,09 % С, 0,02 % N	0,638	0,00063	0,897	0,00033
	0,06 % С, 0,05 % N	0,509	0,00050	0,746	0,00027
	0,02 % С, 0,09 % N	0,379	0,00037	0,586	0,00021
X16H11M3	0,08 % С, 0,06 % N	0,526	0,00052	0,547	0,00020
	0,06 % С, 0,06 % N	0,431	0,00043	0,453	0,00016
	0,02 % С, 0,06 % N	0,241	0,00024	0,366	0,00013

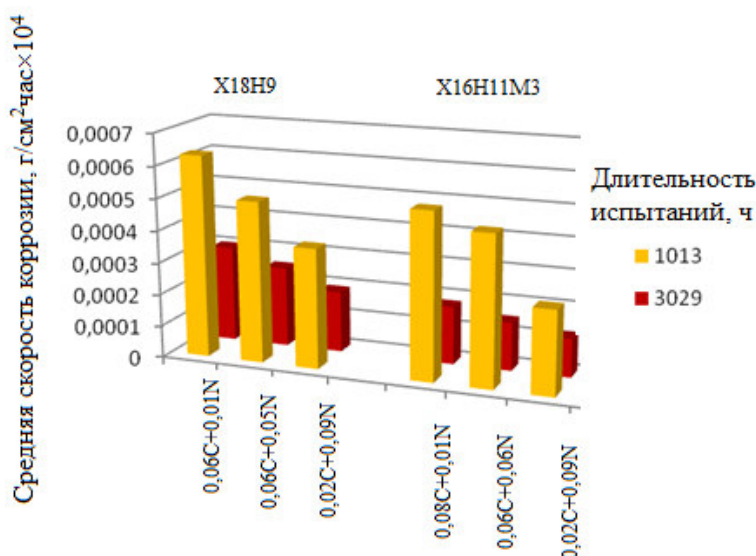


Рис. 3. Динамика изменения скорости стояночной коррозии для образцов различных плавков в 3%-м растворе NaCl длительностью 1013 и 3029 ч. Содержание углерода и азота – в % масс.

Сварное соединение

Испытывали в 10%-м растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сварные соединения стали марок X18H9 и X16H11M3, выполненные ручной дуговой сваркой покрытыми электродами (РДС) и ручной аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом с присадкой (АрДС). В результате ускоренных испытаний сварных соединений стали марок X18H9 и X16H11M3 установлено, что все образцы подверглись заметной питтинговой коррозии. Для образцов, изготовленных из сварных соединений стали X18H9, в зависимости от легирования и способа сварки питтинги располагаются как на поверхности основного металла (ОМ) и в зоне термического влияния (ЗТВ), так и на поверхности металла шва (МШ). На образцах из сварных соединений стали X16H11M3 большая часть питтингов располага-

ется в металле сварного шва и в зоне термического влияния – на участке, непосредственно прилегающем к линии сплавления (ЛС), т.е. в околосшовной зоне (ОШЗ), а также на участке ЗТВ, расположенном на расстоянии 2–3 мм от линии сплавления с металлом шва, где, предположительно, основной металл при сварке нагревался до температуры 750–550 °С.

Средние относительные потери массы (в сравнении с потерями массы образцов основного металла), глубина питтингов и плотность их распределения по зонам сварных соединений представлены в табл. 5. По данным табл. 5 видно, что средние относительные потери массы на образцах сварных соединений стали X18H9 и X16H11M3 различных плавок существенно превышают потери на образцах основного металла тех же плавок.

Таблица 5

Результаты испытаний на питтинговую коррозию в 10%-м растворе $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ образцов сварных соединений стали марок X18H9 и X16H11M3

Марка стали	Плавка (содержание С и N, % масс.)	Способ сварки	Обозначение образцов	Средние относительные потери массы (г/см ²): Сварное соединение (Основной металл)	Максимальная глубина питтингов (до), мм	Среднее количество питтингов (в том числе в МШ и в ЗТВ) на 1 см ²
X18H9	(0,09C+0,02N)	АрДС	2A1...2A4	<u>0,0115</u> (0,00322)	0,56 – 0,63	1,75 (3,9)
	(0,06C+0,05N)	АрДС	5A1...5A4	<u>0,0074</u> (0,00268)	0,35 – 0,47	1,65 (4,8)
	(0,02C+0,09N)	АрДС	1A1...1A4	<u>0,0088</u> (0,00246)	0,55 – 0,59	0,83 (2,9)
	(0,02C+0,09N)	РДС	1P1...1P4	<u>0,0078</u> (0,00246)	0,62 – 0,71	0,67 (0,67)
X16H11M3	(0,08C+0,01N)	АрДС	3A1...3A4	<u>0,0096</u> (0,000259)	0,57 – 0,60	1,8 (4,8)
	(0,06C+0,06N)	АрДС	6A1...6A4	<u>0,0067</u> (0,000256)	0,32 – 0,37	1,25 (3,5)
	(0,02C+0,06N)	АрДС	4A1...4A4	<u>0,0062</u> (0,000181)	0,31 – 0,42	1,2 (3,4)
	(0,06C+0,06N)	РДС	6P1...6P4	<u>0,0057</u> (0,000256)	0,38 – 0,53	1,0 (2,5)
	(0,02C+0,06N)	РДС	4P1...4P4	<u>0,0058</u> (0,000181)	0,29 – 0,41	0,94 (2,7)

*Примечание: АрДС – ручная аргонодуговая сварка неплавящимся электродом с присадкой; РДС – ручная дуговая сварка покрытыми электродами

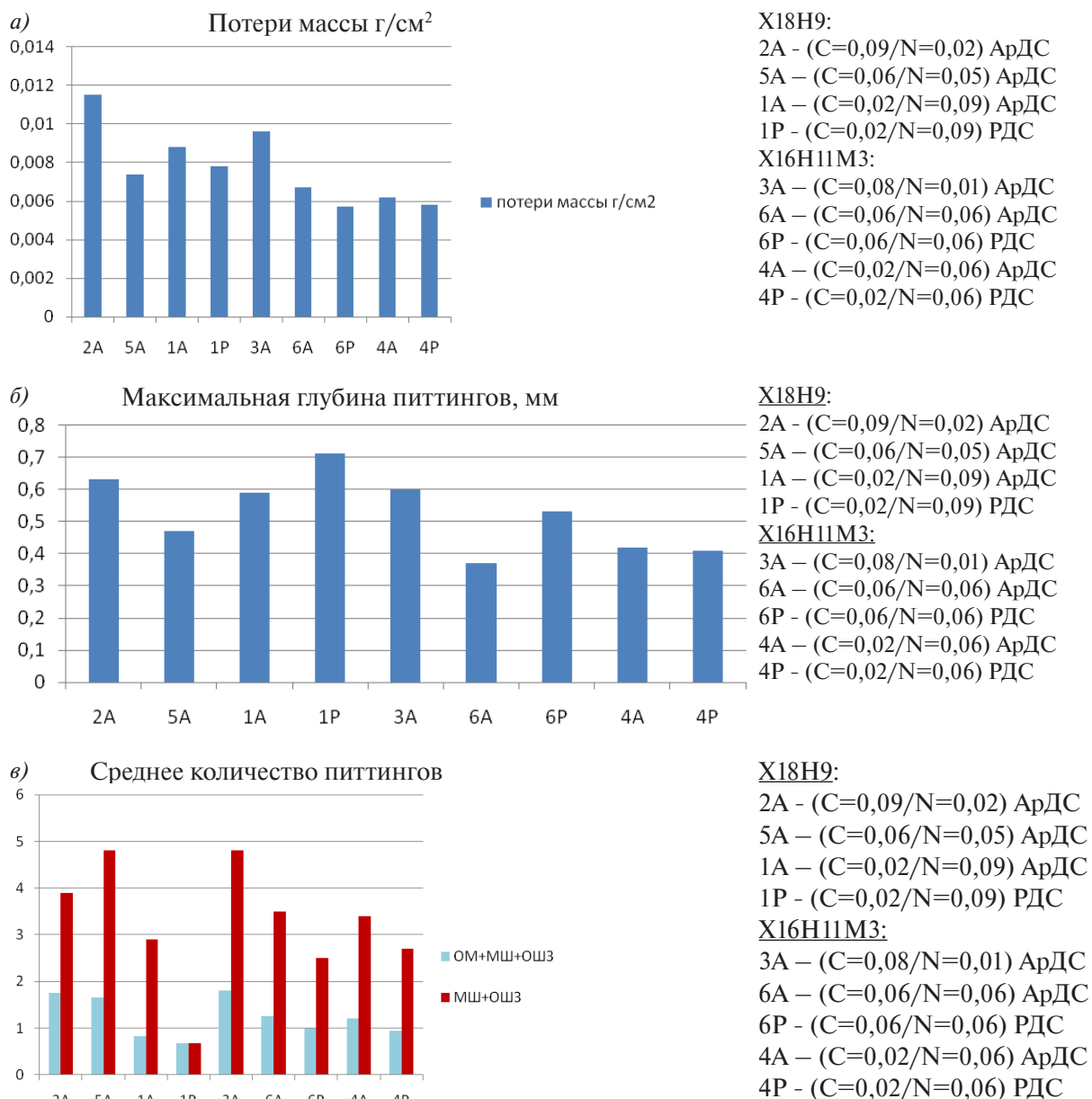


Рис. 4. Средние относительные потери массы, г/см² (а); максимальная глубина питтингов, мм (б); среднее количество питтингов на 1 см² общей площади образцов (ОМ+МШ+ЗТВ), а также площади металла сварного шва и околошовной зоны (МШ+ЗТВ) (в)

На рис. 4 графически представлены средние относительные потери массы, максимальная глубина питтингов, среднее количество питтингов на единицу поверхности (в том числе в металле шва и околошовной зоны) на образцах из сварных соединений стали марок X18H9 и X16H11M3 разных составов, выполненных различными способами сварки.

Из рис. 4,а следует, что на образцах сварных соединений сохраняется тенденция снижения

коррозионных потерь с повышением содержания азота и снижением содержания углерода в металле соответствующих плавок. Видно также, что для образцов сварных соединений повышение содержания молибдена в основном металле (сталь X16H11M3 по сравнению со сталью X18H9) снижает коррозионные потери весьма незначительно. Очевидно, для сварных образцов стали X16H11M3 это связано с увеличением доли потерь, приходящихся на металл шва и ЗТВ.

Максимальная глубина питтингов в образцах сварных соединений (рис. 4,б) слабо зависит от плавочного химического состава основного металла и способа сварки. По-видимому, наибольшее влияние на глубину питтингов оказывает время до их зарождения, которое зависит от количества неметаллических включений, в том числе карбидной фазы, в металле сварного шва и зоне термического влияния.

Плотность распределения питтингов по поверхности образцов и зонам сварных соединений (рис. 4,в) существенно зависит от химического состава основного металла, металла шва и способа сварки. Минимальное число питтингов как

в основном металле, так и в металле шва наблюдается при ручной дуговой сварке покрытыми электродами. При этом глубина питтингов примерно на 0,2 мм выше, чем при ручной аргонодуговой сварке неплавящимся электродом с присадочной проволокой.

На рис. 5, 6 представлены фотографии характерного расположения питтингов на образцах сварных соединений.

В табл. 6, 7 приведены обобщенные результаты визуального осмотра и анализа количества и характера расположения питтингов на сварных образцах соответственно из стали марки X18H9 и X16H11M3.

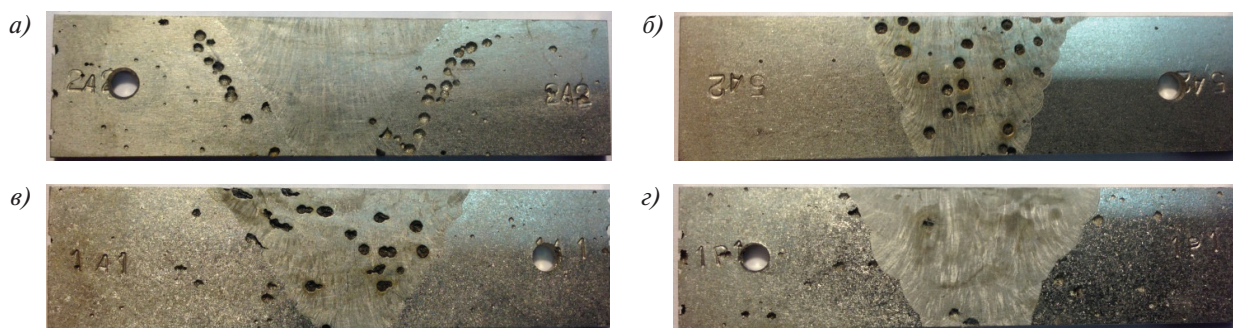


Рис. 5. Распределение питтингов на поверхности образцов из сварных соединений стали X18H9, выполненных ручной аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом с присадочной проволокой марки Св-04X17H10M2 (а-в) и ручной дуговой сваркой покрытыми электродами марки 48А-1 (г): а – плавка с 0,09С+0,02N; б – плавка с 0,06С+0,05N; в – плавка с 0,02С+0,09N; г – плавка с 0,02С+0,09N

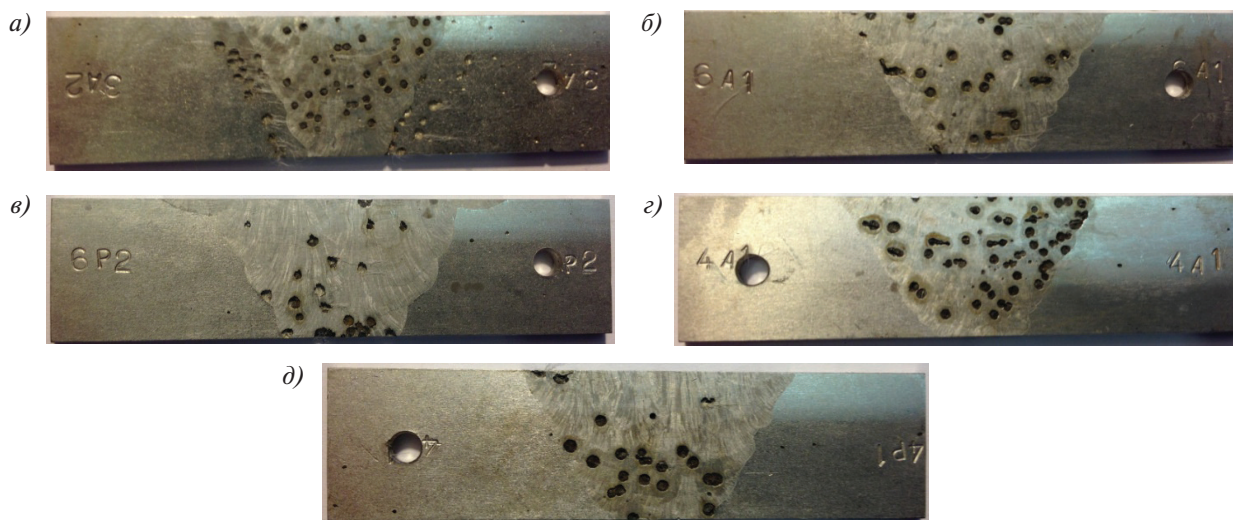


Рис. 6. Распределение питтингов на поверхности образцов из сварных соединений стали X16H11M3, выполненных ручной аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом с присадочной проволокой марки Св-04X17H10M2 (а, б, в) и ручной дуговой сваркой покрытыми электродами марки 48А-1 (в, д): а – плавка с 0,08С+0,01N; б – плавка с 0,06С+0,06N; в – плавка с 0,06С+0,06N; г – плавка с 0,02С+0,06N; д – плавка с 0,02С+0,06N

Таблица 6

Результаты визуального осмотра сварных образцов стали X18H9

Способ сварки	Содержание C+N, % масс.	Расположение питтингов	Количество питтингов
АрДС	0,09+0,02	ЗТВ	33
	0,06+0,05	МШ МШ+ЗТВ+ОМ	25
	0,02+0,09		20+4+4
РДС	0,02+0,09	МШ+ЗТВ+ОМ	3+4+3

Таблица 7

Результаты визуального осмотра сварных образцов стали X16H11M3

Способ сварки	Содержание C+N, % масс.	Расположение питтингов	Количество питтингов
АрДС	0,08+0,01	МШ+ЗТВ+ОМ	37+30+7
	0,06+0,06	МШ	26
	0,02+0,06	МШ (корневая часть)	51
РДС	0,06+0,06	МШ	23
	0,02+0,06	МШ (корневая часть)	23

В стали X18H9 (рис. 5,а) с содержанием 0,09C+0,02N при применении ручной аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом питтинги располагаются преимущественно в зоне термического влияния на расстоянии 2–3 мм от границы сплавления с металлом шва. Это можно объяснить высоким содержанием углерода в основном металле базового состава (0,09 % масс.). Такое содержание углерода в стали при сварке может приводить к выделению значительного количества карбидов хрома в зоне термического влияния сварных соединений и соответствующему обеднению хромом участков как зоны термического влияния, так и в металле шва вблизи с линией сплавления. В случае частичной замены углерода азотом питтинги располагаются преимущественно в металле сварного шва (рис. 5,б). Дальнейшее повышение содержание азота до 0,09 % масс. (рис. 5,в) и снижение углерода до 0,02 % масс. приводит к смещению питтингов в металл шва, а также в зону термического влияния и основной металл. При этом общее количество и плотность питтингов в зоне термического влияния и основном металле сварного соединения плавки с минимальным содержанием углерода и максимальным содержанием азота заметно ниже, чем на образцах сварных соединений плавки с содержанием углерода 0,09 % масс. и азота 0,02 % масс.

Из табл. 6 видно, что при выполнении сварных соединений стали X18H9 плавки с содержанием углерода 0,02 % масс. и азота 0,09 % масс. количество питтингов в металле шва уменьшается в 4–7 раз (рис. 5,з) при использовании ручной дуговой сварки покрытыми электродами.

В стали X16H11M3 с максимальным содержанием углерода 0,08 % масс. и минимальным содержанием азота 0,01 % масс. питтинги располагаются преимущественно в металле шва и зоне термического влияния (рис. 6,а). Замена части углерода на азот способствует тому, что питтинги располагаются преимущественно по поверхности металла шва (рис. 6,б). При уменьшении содержания углерода до 0,02 % масс. питтинги располагаются в металле шва. При этом изменение способа сварки с аргонодуговой на ручную приводит к уменьшению количества питтингов и к изменению их местоположения – питтинги располагаются преимущественно в корневой части сварного шва.

Наиболее вероятной причиной смещения зоны образования питтингов в металл шва сварных соединений стали марок X16H11M3 и X18H9 различной легированности может быть изменение знака разности потенциалов основного металла и металла шва, связанное с увеличением содержания азота и снижением содержания углерода в основном металле.

Таким образом, в ходе проведенных ускоренных испытаний сварных соединений сталей X18H9 и X16H11M3 установлено, что снижение содержания углерода при повышении содержания азота приводит к уменьшению коррозионных потерь, максимальной глубины питтингов и их среднего количества. При этом применение ручной дуговой сварки покрытыми электродами более предпочтительно, поскольку обеспечивает существенное уменьшение коррозионных потерь, максимальной глубины питтингов и их среднего количества по сравнению с ручной аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом с присадкой.

Определение критической температуры питтингообразования

Результаты испытаний образцов стали X18H9 плавки с 0,02C+0,09N и стали X16H11M3 плавки с 0,02C+0,06N на критическую температуру питтингообразования ($T_{кпп}$) представлены в табл. 8.

Из полученных экспериментальных данных следует, что критическая температура питтингообразования на образцах из основного металла – стали X18H9 плавки с содержанием 0,02 % масс. углерода и 0,09 % масс. азота – находится в диапазоне выше 5, но ниже 10 °С. Консервативно принимаем $T_{кпп02X18H9A} = +5$ °С. Для стали X16H11M3 с содержанием 0,02 % масс. углерода и 0,06 % масс. азота критическая температура питтингообразования находится в диапазоне выше 15, но ниже 20 °С. Консервативно принимаем $T_{кпп02X16H11M3A} = +15$ °С.

Следует отметить, что критическая температура питтингообразования – относительная ха-

рактеристика, так как она существенно зависит от концентрации хлоридов и окислителя в растворе. Например, для стали марки AISI 316L (типа 03X17H12M2) в 10%-м растворе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ значение $T_{кпп}$ составляет 15 °С, а в 1M растворе NaCl (5,85 % NaCl, или 35,5 г/л хлоридов) величина $T_{кпп}$ равна 23 °С. При этом в условиях эксплуатации теплообменных трубок из стали AISI 316L в конденсаторах АЭС, охлаждаемых пресной водой с максимальной температурой до 40 °С и содержанием хлоридов до 750 мг/л, питтинговая коррозия не была отмечена [19–21]. По данным эксплуатации трубок теплообменников при концентрации хлоридов до 300 мг/л риск питтинговой коррозии возникает для стали AISI 304L (типа 03X18H9) при температуре выше 35 °С, а для стали AISI 316L – при температуре выше 65 °С [22, 23].

Таким образом, можно принять, что температура безопасной эксплуатации в условиях воздействия конденсата атмосферной влаги для стали X18H9 на 25 °С, а для стали X16H11M3 на 35 °С выше их критических температур питтингообразования. С учетом этого, температура безопасной эксплуатации материалов корпусных элементов оборудования перспективных энергетических установок в условиях воздействия конденсата атмосферной влаги составляет:

+30 °С для модернизированной стали X18H9 с содержанием 0,02 % масс. углерода и 0,09 % масс. азота;

+50 °С для модернизированной стали X16H11M3 с содержанием 0,02 % масс. углерода и 0,06 % масс. азота.

Таблица 8

Результаты испытаний на критическую температуру питтингообразования образцов стали X18H9 и X16H11M3 в 10 %-м растворе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Тип стали	Содержание C+N, % масс.	Маркировка образцов	Температура испытаний, °С			
			5	10	15	20
X18H9	0,02+0,09	0,1–0,5	Питтингов нет	Питтинги на всех образцах	–	–
X16H11M3	0,02+0,06	9,1–9,5	Питтингов нет	Питтингов нет	Питтингов нет	Питтинги на всех образцах

Выводы

1. В результате испытаний стали марок X18H9 и X16H11M3 различных плавок на питтинговую коррозию применительно к условиям стояночной коррозии на временной базе более 1000 часов установлено, что скорость этих видов коррозии не превышает 0,0007 мм/год при длительности испытаний 1013 ч и не превышает 0,00033 мм/год при длительности испытаний 3029 ч. При этом скорость коррозии снижается с уменьшением содержания углерода с 0,09 до 0,02 % масс. и повышением содержания азота с 0,02 до 0,09 % масс. не менее чем в 1,5 раза для обеих марок стали.

2. В результате ускоренных сравнительных испытаний на питтинговую коррозию образцов сварных соединений стали типа X18H9 и X16H11M3 различных составов, выполненных различными методами сварки (аргоно-дуговая и ручная дуговая), установлено, что потери массы сварных образцов стали X18H9 различных плавок в 2,8–3,6 раза выше, а на сварных образцах из стали X16H11M3 в 26–37 раз выше, чем потери массы на образцах основного металла. Сравнительно лучшие результаты по сопротивлению развитию питтинговой коррозии прояв-

ляют сварные образцы стали марки 10X18H9 с содержанием углерода 0,02 % масс. и азота 0,09 % масс. и стали марки X16H11M3 с содержанием углерода 0,02 % масс. и азота 0,06 % масс.

3. Уменьшение содержания углерода с 0,09 до 0,02 % масс. приводит к смещению области образования питтингов из зоны термического влияния в сторону металла шва для обеих исследованных сталей.

4. Применение ручной сварки покрытыми электродами по сравнению с аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом с присадкой позволяет уменьшить коррозионные потери, среднее количества питтингов и максимальную глубину питтингов для обеих сталей – X18H9 и X16H11M3.

5. Экспериментально оценена температура безопасной эксплуатации материалов корпусных элементов оборудования перспективных энергетических установок в условиях воздействия конденсата атмосферной влаги, которая составляет +30 °С для стали X18H9 с содержанием 0,02 % масс. углерода и 0,09 % масс. азота и +50 °С для стали X16H11M3 с содержанием 0,02 % масс. углерода и 0,06 % масс. азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карзов Г.П., Кудрявцев А.С., Марков В.Г., Гришмановская Р.Н., Трапезников Ю.М., Ананьева М.А. Разработка конструкционных материалов для атомных энергетических установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем // Вопросы материаловедения. 2005. № 2 (82). С. 23–33.

2. Горынин И.В., Трапезников Ю.М., Марков В.Г., Гришмановская Р.Н., Ананьева М.А., Курсевич И.П. Разработка и выбор материалов для быстрых реакторов с натриевым теплоносителем // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 9. С. 24–31.

3. Фукс М.Д., Зеленин Ю.В., Кондратьев С.Ю. Исследование качества металла толстостенных труб из коррозионно-стойких сталей // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 2. С. 36–38.

4. Николаев Ю.К., Зеленин Ю.В., Кондратьев С.Ю. Влияние структуры металла шва на характер разрушения сварных соединений аустенитных сталей // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия: Наука и образование. 2011. № 2 (122). С. 120–128.

5. Трапезников Ю.М., Тимофеев Б.Т., Шарова В.А. Возможность использования азотистых сталей в реакторных установках типа БН. // Сб. докладов, XI меж-

дународная конференция «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», 14-18 июня 2010 г. С. 278-286. / ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

6. Crette J. P. Review of The Western European Breeder Programs // Energy. 1998. Vol. 23. № 7/8. P. 581–591.

7. Massoud Simnad. Overview of Fast Breeder Reactors // Energy. 1998. Vol. 23. № 7/8. P. 523–531.

8. Shunsuke Kondo. History and Perspective of Fast Breeder Reactor Development in Japan // Energy. 1998. Vol. 23. № 7/8. P. 619–627.

9. Mudali U.K., Raj B. High-nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing Properties and Applications / Alpha Science International Ltd. Pangbourne, UK. 2004. 253 p.

10. Hiroyuki Uchida, Masayuki Fujiwara. The Effect of Nitrogen Content on Creep Rupture Strength of Low Carbon Type 316 Austenitic Stainless Steel // Tetsu-to-Hagane. 1996. Vol. 82. № 6. P. 514–519.

11. Shin J.K., Nam S.W., Lee S.C. A Study of Nitrogen Effect on the Characteristics of Creep-Rupture in 18Cr-9Ni Austenitic Steels // Key Engineering Materials. 2005. Vol. 297-300. P. 409–414.

12. **Speidel M.O.** Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels Mat-wiss // *Werkstofftech.* 2006. Vol. 37. № 10. P. 875–880.
13. **Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L.** Recent development in stainless steels // *Mater. Sci. Eng. R.* 2009. Vol. 65. P. 39–104.
14. **Фельдгандер Э.Г., Савкина Л.Я.** Азот в коррозионностойких сталях // *Черная металлургия.* 1990. № 11. С. 24–34.
15. **Levey P.R., Van Bennekom A.A.** Mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels // *Corrosion NACE.* 1995. № 7. P. 27–33.
16. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. / Под ред. Е.А. Ульянина. М.: Металлургия, 1989. 400 с.
17. **Горьнин И.В., Карзов Г.П., Марков В.Г., Трапезников Ю.М., Гришмановская Р.Н., Ананьева М.А., Бережко Б.И., Терешенко А.Г.** Материалы и технологии, обеспечивающие работоспособность оборудования АЭУ с жидкометаллическими теплоносителями // *Вопросы материаловедения.* 1999. № 3 (20). С. 85–105.
18. **ГОСТ 9.912-89.** Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М., 1989. 37 с.
19. **Карзов Г.П., Суворов С.А., Федорова В.А., Филиппов А.В.** Оценка динамики зарождения и развития повреждений теплообменных труб парогенераторов типа ПГВ-1000 в рабочих режимах // 7-й Международный семинар по горизонтальным парогенераторам. 3-5 октября 2006. Сб. тр., ФГУП ОКБ «Гидропресс». 2006. 240 с.
20. **Уайэтт Л.М.** Материалы ядерных энергетических установок. М.: Атомиздат, 1979. 256 с.
21. Коррозионная стойкость реакторных материалов: Справочник / Под ред. В.В. Герасимова. М.: Атомиздат, 1976. 512 с.
22. *Power Engineering // Materials Performance.* 1981. № 10. P. 19–26.
23. *High Alloyed Austenitic Stainless Steel / Техническая информация фирмы Avesta Polarit Stainless.* 2009. 12 p.

REFERENCES

1. **Karзов G.P., Kudryavtsev A.S., Markov V.G., Grishmanovskaya R.N., Trapeznikov Yu.M., Ananyeva M.A.** Razrabotka konstruktsionnykh materialov dlya atomnykh energeticheskikh ustanovok na bystrykh neytronakh s natriyevym teplonositelem. *Voprosy materialovedeniya.* 2005. № 2 (82). S. 23–33. (rus.)
2. **Gorynin I.V., Trapeznikov Yu.M., Markov V.G., Grishmanovskaya R.N., Ananyeva M.A., Kursevich I.P.** Razrabotka i vybor materialov dlya bystrykh reaktorov s natriyevym teplonositelem. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 1999. № 9. S. 24–31. (rus.)
3. **Fuks M.D., Zelenin Yu.V., Kondratyev S.Yu.** Issledovaniye kachestva metalla tolstostennykh trub iz korrozionno-stoykikh staley. *Zagotovitelnyye proizvodstva v mashinostroyenii.* 2012. № 2. S. 36–38. (rus.)
4. **Nikolayev Yu.K., Zelenin Yu.V., Kondratyev S.Yu.** Vliyaniye struktury metalla shva na kharakter razrusheniya svarnykh soyedineniy austenitnykh staley. *Nauchno-tekhnicheskkiye vedomosti SPbGPU. Seriya Nauka i obrazovaniye.* 2011. № 2 (122). S. 120–128. (rus.)
5. **Trapeznikov Yu.M., Timofeyev B.T., Sharova V.A.** Vozmozhnost ispolzovaniya azotistykh staley v reaktornykh ustanovkakh tipa BN. *Sb. dokladov, KHI mezhdunarodnaya konferentsiya «Problemy materialovedeniya pri proyektirovanii, izgotovlenii i ekspluatatsii oborudovaniya AES».* 14–18 iyunya 2010 / FGUP «TsNII KM «Prometey». S. 278–286. (rus.)
6. **Crette J. P.** Review of The Western European Breeder Programs. *Energy.* 1998. Vol. 23. № 7/8. P. 581–591.
7. **Massoud Simnad.** Overview of Fast Breeder Reactors. *Energy.* 1998. Vol. 23. № 7/8. P. 523–531.
8. **Shunsuke Kondo.** History and Perspective of Fast Breeder Reactor Development in Japan. *Energy.* 1998. Vol. 23. № 7/8. P. 619–627.
9. **Mudali U.K., Raj B.** High-nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing Properties and Applications / Alpha Science International Ltd. Pangbourne, UK. 2004. 253 p.
10. **Hiroyuki Uchida, Masayuki Fujiwara.** The Effect of Nitrogen Content on Creep Rupture Strength of Low Carbon Type 316 Austenitic Stainless Steel. *Tetsu-to-Hagane.* 1996. Vol. 82. № 6. P. 514–519.
11. **Shin J.K., Nam S.W., Lee S.C.** A Study of Nitrogen Effect on the Characteristics of Creep-Rupture in 18Cr-9Ni Austenitic Steels. *Key Engineering Materials.* 2005. Vols. 297–300. P. 409–414.
12. **Speidel M.O.** Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels Mat-wiss. *Werkstofftech.* 2006. Vol. 37. № 10. P. 875–880.
13. **Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L.** Recent development in stainless steels. *Mater. Sci. Eng. R.* 2009. Vol. 65. P. 39–104.
14. **Feldgander E.G., Savkina L.Ya.** Azot v korrozionnostoykikh stalyakh. *Chernaya metallurgiya.* 1990. № 11. S. 24–34. (rus.)
15. **Levey P.R., Van Bennekom A.A.** Mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels. *Corrosion NACE.* 1995. № 7. P. 27–33.
16. Структура i korroziya metallov i splavov: Atlas. Справ. изд. / Под ред. Ye.A. Ulyanina. М.: Metallurgiya, 1989, 400 s. (rus.)
17. **Gorynin I.V., Karзов G.P., Markov V.G., Trapeznikov Yu.M., Grishmanovskaya R.N., Ananyeva M.A.,**

Berezhko B.I., Tereshchenko A.G. Materialy i tekhnologii, obespechivayushchiye rabotosposobnost oborudovaniya AEU s zhidkometallicheskimy teplonositelyami. *Voprosy materialovedeniya*. 1999. № 3 (20). S. 85-105. (rus.)

18. **GOST 9.912-89.** Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Stali i splavy korroziionno-stoykiye. Metody uskorennykh ispytaniy na stoykost k pittingovoy korrozii. M., 1989. 37 s.

19. **Karzov G.P., Suvorov S.A., Fedorova V.A., Filipov A.V.** Otsenka dinamiki zarozhdeniya i razvitiya povrezhdeniy teploobmennyykh trub parogeneratorov tipa PGV-

1000 v rabochikh rezhimakh. 7-y *Mezhdunarodnyy seminar po gorizontalnym parogeneratoram*. 3-5 oktyabrya 2006. *Sb. tr., FGUP OKB «Gidropress»*. 2006. 240 s. (rus.)

20. **Uayett L.M.** Materialy yadernykh energeticheskikh ustanovok. M.: Atomizdat, 1979. 256 s. (rus.)

21. Korroziionnaya stoykost reaktornykh materialov. *Spravochnik / Pod red. V.V. Gerasimova*. M.: Atomizdat, 1976. 512 s. (rus.)

22. Power Engineering. *Materials Performance*. 1981. № 10. P. 19-26.

23. High Alloyed Austenitic Stainless Steel / Tekhnicheskaya informatsiya firmy Avesta Polarit Stainless, 2009. 12 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

АРТЕМЬЕВА Дарина Александровна – инженер 1 категории Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»».

191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.

E-mail: yarda6@yandex.ru

ARTEMYEVA Darina A. – Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”.

49, Shpalernaya str., St.-Petersburg, Russia, 191015.

E-mail: yarda6@yandex.ru

ХАЙДОРОВ Александр Дмитриевич – кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

E-mail: haidorow@yandex.ru

HAIDOROV Aleksandr D. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

E-mail: haidorow@yandex.ru