

и рабочего канала, выбранного для целей аварийной защиты. В кипящем режиме аварийная защита срабатывает от превышения мощности рабочего канала, фиксируемого соответствующими приборами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Фейнберг и др. Доклад № P/320, представленный СССР на Третью международную кон-

ференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).

2. А. П. Бовин и др. Доклад № P/321, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
3. В. А. Цыканов и др. Kernenergie, 9, 310 (1966).
4. В. А. Цыканов и др. Доклад, представленный СССР на Советско-английский семинар (Лондон, октябрь 1969).

## Разработка и исследование перлитных сталей для парогенераторов ядерных энергетических установок с натриевым теплоносителем

Г. И. КАПЫРИН, И. В. ГОРЫНИН, Н. Н. ГРИВОВ, Ю. Ф. БАЛАНДИН,  
С. С. ШУРАКОВ, Ю. М. ТРАПЕЗНИКОВ (СССР)

УДК 621.039.53

Особенностью работы материалов в парогенераторных ядерных энергетических установок с натриевым теплоносителем является, как известно, контакт с жидким натрием при температурах до 550° С, с одной стороны, и с водой (паром) — с другой [1, 2].

В отношении коррозионной стойкости в натрии при изготовлении парогенератора было бы естественным использовать аустенитные хромоникелевые стали, применяемые для остальных элементов первой и второй петель реактора, однако эти материалы неприемлемы из-за опасности коррозионного растрескивания в пароводяной среде. Применение высоконикелевых аустенитных сталей нежелательно, поскольку они обладают такими недостатками, как низкая технологичность при изготовлении полуфабрикатов, плохая свариваемость, высокая стоимость и т. д. Целесообразнее использовать теплоустойчивые стали перлитного класса, тем более что накоплен богатый опыт их применения в котлах обычных электростанций. Важнейшей характеристикой, определяющей выбор конкретных составов этих сталей, должна служить коррозионная стойкость в жидком натрии.

Широко изученное к настоящему времени в СССР и других странах воздействие натрия как обезуглероживающей среды не позволяет применять недостаточно легированные перлитные стали для работы при высоких температурах в контакте с аустенитными сталями. В противном случае могут произойти недопустимая потеря прочности перлитной стали и охрупчивание (вследствие науглероживания) аустенитной стали. При выборе легирования стали для парогенераторов необходимо было считаться

с тем, что повышение количества карбидообразующих элементов в стали неизбежно должно приводить к ухудшению ее свариваемости. Определенные трудности при выборе высоколегированных теплоустойчивых сталей могли также встретиться на металлургических заводах при изготовлении полуфабрикатов, особенно труб и крупных поковок.

Таким образом, основная задача при разработке материалов для парогенераторов фактически заключалась в выборе стали перлитного класса, легированной таким количеством карбидообразующих элементов, которое было бы минимально необходимым для обеспечения требуемой сопротивляемости обезуглероживанию в натрии и не приводило бы к значительному ухудшению технологичности по сравнению с нелегированной сталью.

Перенос углерода от перлитных теплоустойчивых сталей к аустенитным через жидкий натрий обусловлен различной термодинамической активностью углерода [3, 4], а скорость процесса переноса определяется коэффициентами диффузии в контактирующих сталях и натрии [3—5]. Уменьшение переноса углерода может быть достигнуто либо снижением активности углерода в перлитной стали до уровня активности углерода в аустенитной стали, либо снижением коэффициентов диффузии углерода в перлитных сталях. Это может быть обеспечено уменьшением содержания углерода и введением в сталь карбидообразующих элементов (Ti, Nb, V, Cr, Mo), так как они одновременно снижают термодинамическую активность и коэффициент диффузии углерода. Известно [5, 6], что коэффициент активности углерода  $f_C$  в аустените, одновременно легированном несколькими

ми элементами  $L_1, L_2, L_3$ , выражается уравнением

$$f_C = f_C^{Fe} f_C^{L_1} f_C^{L_2} f_C^{L_3}, \quad (1)$$

где  $f_C^L$  — коэффициент активности углерода при введении в нелегированный аустенит какого-либо элемента.

Существует и количественная зависимость  $f_C^L$  от содержания легирующего элемента, определяемая уравнением [6]:

$$\ln f_C^L = K_L N_L, \quad (2)$$

где  $N_L$  — содержание легирующего элемента;  $K_L$  — коэффициент пропорциональности, качественно характеризующий легирующие элементы.

Для некоторых элементов были получены коэффициенты пропорциональности  $K_L$  [6, 7], рассчитанные по экспериментальным данным многочисленных исследователей (табл. 1). Наиболее низкое значение  $K_L$  имеет титан, что свидетельствует о его большом влиянии на понижение активности углерода в стали.

Аналогичное влияние легирующих элементов было найдено и для перлитных сталей [9]. Показано, что растворимость углерода в легированном феррите, определяющая его активность (снижение растворимости приводит к снижению активности), находится в зависимости от отношения содержания легирующего элемента к углероду ( $Me/C$ ).

Точно так же изменяется коэффициент диффузии углерода в металле при введении различных элементов [10, 11]. Элементы, для которых значение  $K_L$  имеет отрицательный знак (см. табл. 1), обладают низким коэффициентом диффузии углерода в стали. Наибольшее снижение его оказывается при введении титана, при введении же никеля и кремния, имеющих положительное значение  $K_L$ , коэффициент диффузии углерода увеличивается.

Другой качественной характеристикой связи углерода с легирующими элементами является

**Коэффициенты пропорциональности  $K_L$  и свободная энергия образования карбидов различных элементов [6—8]**

свободная энергия образования карбидов. Введение в сталь элемента, имеющего низкую энергию образования химического соединения с углеродом, понижает активность и коэффициент диффузии углерода в стали.

Из сравнения коэффициентов пропорциональности  $K_L$  и значений свободной энергии образования карбидов  $A_i$  следует, что они качественно сопоставимы. Поэтому, воспользовавшись значениями  $A_i$  вместо  $K_L$  и учитывая содержание углерода и других элементов в мольных долях, а также стехиометрическое отношение углерода и легирующего элемента при образовании карбида, можно дать качественную оценку сталям по стойкости к обезуглероживанию путем введения параметра  $B$ , характеризующего уровень легирования и учитывающего сопротивляемость стали обезуглероживанию.

Параметр  $B$  определяется уравнением

$$B = \sum_1^i \frac{A_i}{k} \frac{Me_i}{c}, \quad (3)$$

где  $c$  — содержание углерода в мольных долях;  $k$  — коэффициент, учитывающий стехиометрическое отношение углерода и легирующего элемента соответствующего карбида.

С целью подтверждения предложенной закономерности и изучения влияния легирования стали на перенос углерода были проведены коррозионные испытания большого числа составов перлитных сталей, содержание легирующих элементов в которых варьировалось в довольно широких пределах (табл. 2).

Испытания проводились на различных установках: в ампулах (в том числе с применением радиоактивного изотопа  $C^{14}$ ), в петлях с конвективной и принудительной циркуляциями жидкого натрия при скорости  $v$  до 4 м/сек, максимальной температуре 450—650° С, перепаде температур 150—220° С. При этом чистота натрия по кислороду была обычно меньше предполагаемой в реальных условиях (в наших

Таблица 1

Характеристики связи легирующих элементов с углеродом	Легирующие элементы									
	Ti	Nb	V	Cr	Mo	Mn	Al	Fe	Co	Ni
Коэффициент пропорциональности $K_L$	-41	—	-25	-13,2	—	-4,15	-1,5	0	+2,3	+4,2
Свободная энергия образования карбидов $A_i$ при 600° С, ккал/моль	-42	-33	-27	-13,5	-7,0	-4,2	—	1,0	+2,5	+6,8

Химический состав исследованных плавок (вес.%) Таблица 2

Номер плавки	C	Cr	Mo	V	Nb	Ti	W
1—5	0,05	1,27	0,27	—	—	—	—
	0,12	4,78	0,79	—	—	—	—
6—15	0,05	1,07	0,34	0,25	—	—	—
	0,10	4,50	0,80	0,70	—	—	—
16—26	0,04	2,00	0,60	0,25	0,17	—	0
	0,12	4,50	1,00	0,45	0,85	—	1,39
27—31	0,08	1,50	0,50	—	—	0,25	—
	0,12	2,50	1,00	—	—	0,65	—
32—33	0,08	2,00	0,80	—	0,30	0,30	—
	0,12	2,50	1,00	—	0,60	0,50	—
34	0,14	2,38	0,89	0,32	0,36	0,49	—
	0,14	2,00	0,80	—	0,50	—	—
35—38	0,07	2,50	1,00	—	1,00	—	—

опытах — 0,05—0,008 вес. %). В петлях с конвективной и принудительной циркуляциями отношение площадей поверхности аустенитной и перлитной сталей превышало 200, тогда как в натриевых петлях ядерных реакторов это соотношение гораздо ниже ( $\frac{S_a}{S_p} \approx 2$ ). Таким образом, условия испытаний перлитных сталей были более жесткими по сравнению с реальными условиями работы материалов в парогенераторах.

Оценка результатов испытаний проводилась по изменению механических свойств, содержания углерода и микроструктуры плоских и цилиндрических образцов. Многочисленными испытаниями установлена возможность использования параметра  $B$  как характеристики сопротивляемости стали обезуглероживанию. Это подтверждают испытания, проведенные в ампулах с натрием при содержании кислорода  $\sim 0,05$  вес. % при 600 и 650° С в течение 4000 ч (рис. 1, а). Критерием обезуглероживания служило относительное изменение временного сопротивления разрыву образцов, выдержанных в натрии ( $\sigma_1$ ), по сравнению с образцами, выдержанными в аргоне ( $\sigma_0$ ).

Предварительные эксперименты по определению влияния содержания углерода на механические свойства показали, что снижение содержания углерода на 0,01 вес. % снижает временное сопротивление на 1,5—2 кгс/мм<sup>2</sup>. Это дает возможность судить о содержании углерода. Определение содержания углерода в разорванных образцах также подтверждает указанную закономерность. Из рис. 1, а сле-

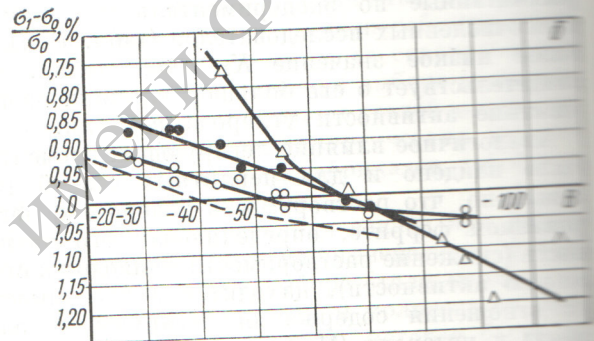
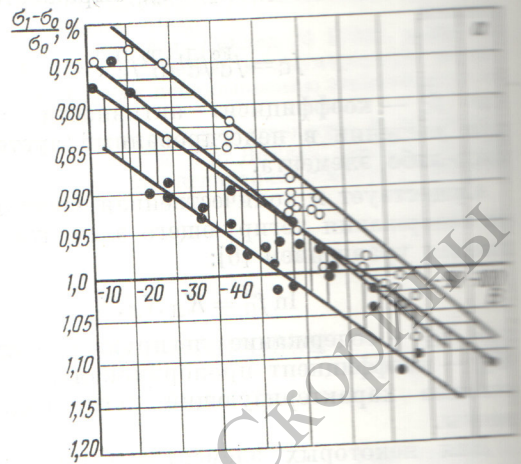


Рис. 1. Зависимость относительного изменения временного сопротивления образцов, выдержанных в натрии в аргоне, от уровня легирования  $B$  при испытании в аргоне (а) и в потоке натрия (б):

а: ● — 600° С, 4000 ч; ○ — 650° С, 4000 ч; б: △ — 650° С, 3000 ч; ● — 600° С, 4000 ч; ○ — 550° С, 4000 ч; — — — 450° С, 4000 ч.

дует, что отсутствие обезуглероживания при 600° С ( $\frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_0} = 1,0$ ) обнаружено у хромоникелевых сталей, легированных 1 вес. % ниобия или 0,5 вес. % титана, а также у сталей, содержащих более 4 вес. % хрома и 0,3 вес. % ванадия. Приведенные результаты хорошо согласуются с результатами других исследователей [3, 5]. Параметр  $B$ , характеризующий эти стали, равен  $-60 \div -70$  ккал/моль при температуре испытания 600° С и  $-75 \div -80$  при 650° С. Если температуры более низкие, то достаточно стойкими против обезуглероживания могут быть менее легированные стали.

Были проведены испытания некоторых перлитных сталей в принудительном потоке натрия ( $v \approx 3$  м/сек) с содержанием кислорода

~0,006 — 0,008 вес. % при температурах 450°, 550°, 600° и 650° С. Анализ результатов испытаний (рис. 1, б) дает основание считать, что при температурах 450—550° С могут быть использованы отдельные хромомолибденовые стали, легированные различными элементами. Для получения высокой сопротивляемости обезуглероживанию необходимо, чтобы параметр  $B$  для применяемой стали до температуры 450° С был не менее —40 ккал/моль, до температуры 550° С — не менее —50 ккал/моль.

Таким образом, теоретический анализ (по параметру  $B$ ), а также результаты сравнительных испытаний в ампулах, в конвективных и принудительных петлях показали, что необходимо использовать стали с минимальным содержанием углерода. Однако, учитывая, что выплавка низкоуглеродистых сталей вызывает определенные трудности и снижение содержания углерода приводит к снижению прочностных свойств, а повышение его способствует ухудшению свариваемости, оптимальное содержание его должно быть в пределах 0,1 вес. %. Для обеспечения высокой сопротивляемости обезуглероживанию сталь, содержащая 0,1 вес. % углерода при температурах до 450° С, по нашему мнению, должна иметь не менее 2,0 вес. % хрома.

Введение до 1,0 вес. % молибдена диктуется требованиями высокой жаропрочности и структурной стабильности, одновременно молибден несколько повышает стойкость против обезуглероживания, так как снижает коэффициент диффузии углерода в феррите.

При более высоких температурах (до 550° С) без применения сильных карбидообразующих элементов (титана, ниобия, ванадия) не удается обеспечить высокое сопротивление обезуглероживанию, однако их введение неизбежно влечет за собой снижение технологичности стали. Так, введение в хромомолибденовую сталь по 0,5 вес. % титана и ниобия (см. плавку 33 табл. 2) или введение ниобия, ванадия и титана (см. плавку 34, табл. 2) привело к резкому снижению ударной вязкости ( $\sim 1$  кгс·м/см<sup>2</sup>) и ухудшению свариваемости. Примером плохой свариваемости может служить также сталь ЭИ-534, имеющая в своем составе до 1 вес. % ниобия.

На основании этого для парогенераторов, рабочая температура которых превышает 450° С, может быть применима хромомолибденовая сталь с добавками небольшого количества ванадия и ниобия. Введение в хромомолибденовую сталь по 0,3 вес. % ванадия и ниобия суще-

Химический состав рекомендуемых сталей (вес. %) Таблица 3

Марка стали	C	Cr	Mo	V	Nb
1X2M	0,08 0,12	2,00 2,50	0,60 0,80	—	—
1X2MФБ	0,08 0,12	2,00 2,50	0,80 1,00	0,25 0,35	0,55 0,45

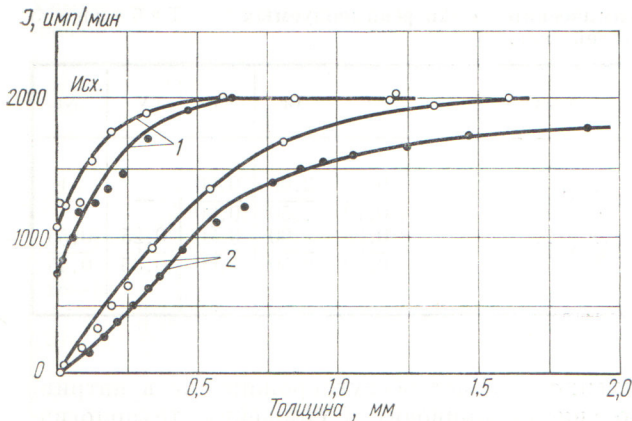
ственно снижает обезуглероживание в натрии, но еще не приводит к снижению технологичности и свариваемости.

Таким образом, для парогенераторов, работающих до 450° С, была рекомендована сталь 1X2M, а для парогенераторов, работающих до 550° С, — сталь 1X2MФБ (см. табл. 3). Выбранные стали были подвергнуты дополнительным коррозионным испытаниям в различных натриевых установках. Этими испытаниями вновь подтверждена высокая сопротивляемость обезуглероживанию сталей 1X2M и 1X2MФБ.

При выборе наиболее технологичных сталей для парогенераторов учитывалось, что возможно их небольшое обезуглероживание в натрии. Поэтому с помощью метода меченых атомов ( $C^{14}$ ) была изучена кинетика обезуглероживания, определены эффективные коэффициенты диффузии углерода, возможные глубины и степени обезуглероживания.

На рис. 2 представлены результаты одного из многочисленных испытаний сталей 1X2M и 1X2MФБ в ампулах с техническим натрием (содержание кислорода 0,05 вес. %). Глубина и степень обезуглероживания определялись методом послойного анализа интенсивности  $\beta$ -излучения образцов, выдержанных в ампулах из аустенитной стали. Из рис. 2 следует, что введение по 0,3 вес. % ниобия и ванадия (кривые 2) резко снижает и глубину, и степень обезуглероживания. Поскольку эффективные коэффициенты диффузии углерода в стали 1X2M при 450° С и в стали 1X2MФБ при 550° С примерно одинаковы, то глубина обезуглероживания за время работы парогенераторов составит примерно 0,25 мм при 50%-ной потере углерода и 0,8 мм при 25%-ной его потере.

С помощью радиоактивного изотопа  $C^{14}$  удалось также установить степень науглероживания аустенитной стали X18H9, применяемой для корпусов теплообменников. Из расчета,



Р и с. 2. Глубина и степень обезуглероживания сталей 1Х2МФБ (кривые 1) и 1Х2М (кривые 2), выдержанных в натрии при 600°С в течение 2000 ч (○) и 5000 ч (●).

подкрепленного экспериментами, следует, что при условии постоянного переноса углерода от перлитных сталей 1Х2М и 1Х2МФБ к аустенитной стали Х18Н9, а также имеющегося в реальных энергетических установках отношения поверхности перлитной и аустенитной сталей максимальное содержание углерода на поверхности аустенита не превышает 0,30—0,40%.

Одновременно оценивались последствия переноса углерода на механические свойства перлитных и аустенитной сталей. Для этого выплавлялись лабораторные плавки с пониженным содержанием углерода (до 0,04 вес.%) в перлитных сталях и повышенным (до 1 вес.%) — в аустенитной стали Х18Н9. Прочностные характеристики перлитных сталей (предел длительной прочности и предел текучести) снижаются примерно на 10—15% при снижении углерода до тех пределов, которые возможны при обезуглероживании в натрии. Предел длительной прочности и сопротивление термической усталости стали Х18Н9 с повышенным содержанием углерода (0,3—0,4 вес.%) остаются на одном уровне со сталью, содержащей 0,08—0,10 вес.% углерода. Наблюдаемое снижение длительной пластичности не приводит к преждевременному разрушению. Таким образом, перенос углерода от сталей 1Х2М и 1Х2МФБ

к стали Х18Н9 не оказывает существенного влияния на работоспособность парогенераторов и теплообменников.

Были проведены исследования механических свойств обеих сталей в широком диапазоне температур и времени, изучены сопротивление термической усталости, длительные прочностные характеристики, физические свойства, оптимальные режимы термической обработки и т. д. Оба типа стали удовлетворительно свариваются. Общеизвестна высокая коррозионная стойкость хромомолибденовых сталей в пароводяной среде, так как для высокотемпературных конструкций паровых котлов электростанций длительное время применяются и хорошо зарекомендовали себя близкие по химическому составу стали 12Х1МФ, 15Х1МФ и ЭИ-531. Лабораторные испытания в воде и паре подтвердили высокую коррозионную стойкость этих сталей в воде (паре).

Таким образом, для парогенераторов ядерных энергетических установок с натриевым теплоносителем до 450°С рекомендована и принята сталь 1Х2М, а до 550°С может быть применена сталь 1Х2МФБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Лейпунский и др. «Атомная энергия», 21, 450 (1966).
2. А. И. Лейпунский и др. Там же, 25, 403 (1968).
3. J. M ö t z. Metallkunde, 55, 489 (1964).
4. D. Donaldson. Progress in Energy, S. 4 Technol. Engng and Safety, 5, 89 (1963).
5. Б. А. Невзоров. Коррозия конструкционных материалов в натрии. М., Атомиздат, 1968.
6. И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. «Ж. физ. хим.», XLII, 588 (1968).
7. Г. В. Щербединский, В. И. Шайдуров. Там же, XLII, 660 (1968).
8. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. М., Госхимиздат, 1953.
9. Л. С. Лившиц, С. И. Панич, Е. А. Ассоннова. «Физ. металлов и металловедение», 13, вып. 4, 572 (1962).
10. Г. В. Щербединский. Теоретические основы диффузии в многокомпонентных сплавах. В кн. «Диффузия в металлах и сплавах». Под ред. М. А. Кришгала, Тула, 1968.
11. Б. П. Бурyleв. Расчет коэффициентов диффузий в бинарных и тройных сплавах на основе железа. Там же.