Redakcja naukowa: Krzysztof Tubielewicz, Krzysztof Turczyński

WŁAŚCIWOŚCI I WYTRZYMAŁOŚĆ Eksploatacyjna Materiałów I urządzeń Dla Energetyki jądrowej

Część II

MONOGRAFIA - NR 6

SERIA: INNOWACYJNE TECHNIKI I TECHNOLOGIE MECHANIZACYJNE



Gliwice 2009



Redakcja naukowa Krzysztof TUBIELEWICZ Krzysztof TURCZYŃSKI

WŁAŚCIWOŚCI I WYTRZYMAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNA MATERIAŁÓW I URZĄDZEŃ DLA ENERGETYKI JĄDROWEJ

Część II

Redakcja naukowa:

Krzysztof Tubielewicz Krzysztof Turczyński

Współautorzy:

Marek Kęsy – Politechnika Częstochowska Rościsław Melechow – Politechnika Częstochowska Krzysztof Tubielewicz – Politechnika Częstochowska Krzysztof Turczyński – Instytut Techniki Górniczej KOMAG Andrzej Zaborski – Politechnika Częstochowska

Komitet redakcyjny:

prof.dr hab.inż. Adam Klich prof.dr hab.inż. Zdzisław Kłeczek prof.dr inż. Włodzimierz Sikora

Recenzent:

prof.dr hab.inż. Wiktor Szabajkowicz – Politechnika Rzeszowska

Sekretarz redakcji:

Romana Zając

Copyright by Instytut Techniki Górniczej KOMAG, Gliwice

ISBN 979-83-60708-40-8

Wydawca:

Instytut Techniki Górniczej KOMAG ul. Pszczyńska 37, 44-101 Gliwice

WPROWADZENIE

Druga część monografii poświecona została zasadom i sposobom wymiany oraz remontu elementów uszkodzonych.

W opracowaniu wskazano na środki zaradcze, zmierzające do zapobiegania ich awariom po określonym okresie eksploatacji. Wskazano również środki techniczne służące do opracowania i zastosowania nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych, udoskonalenia istniejących rozwiązań konstrukcyjnych i technologicznych mających na celu podwyższenia wytrzymałości na długotrwałe obciążenia w warunkach oddziaływania wysokich temperatur, agresywnego środowiska technologicznego, promieniowania neutronowego i innych czynników powodujących niszczenie materiałów.

W części tej zaprezentowano również przyszłościowe materiały mogące mieć zastosowanie w technice jądrowej.

Spis treści

WPROWADZENIE

1.	PĘKANIE KOROZYJNE ELEMENTÓW REAKTORÓW TYPU WODNO-CIŚNIENIOWEGO WYKONANYCH ZE STALI CR-NI I STOPU NIKLU	1
2.	NIEKTÓRE PROBLEMY REMONTU ELEMENTÓW KON- STRUKCYJNYCH OBIEGU WTÓRNEGO ENERGOBLO- KÓW REAKTORÓW TYPU WODNO-CIŚNIENIOWYCH	23
3.	PĘKANIE KOROZYJNE KOLEKTORÓW WTÓRNIC PARY I ELEMENTÓW ŁĄCZĄCYCH ENERGOBLOKÓW ELE- KTROWNI JĄDROWYCH	32
4.	DEGRADACJA RUREK POWIERZCHNI WYMIANY CIEPŁA PARY REAKTORÓW TYPU WODNO-CIŚNIE- NIOWEGO	52
5.	PRZYSZŁOŚCIOWE MATERIAŁY W TECHNICE JĄDRO- WEJ	72
6.	PODSUMOWANIE	97

str.

1. PĘKANIE KOROZYJNE ELEMENTÓW REAKTORÓW TYPU WODNO-CIŚNIENIOWEGO WYKONANYCH ZE STALI CR-NI I STOPU NIKLU

Krzysztof Tubielewicz, Rościsław Melechow , Krzysztof Turczyński

W przypadku przewodów rurowych, tzn. pętli obiegu pierwotnego reaktorów typu PWR [1-4] można zauważyć, że na skutek dalszego zwiększenia mocy elektrowni jądrowych ujawnia się tendencja do powiększania ich średnic i wykonywania ze stali perlitycznej z uszlachetnianiem powierzchni przez platerowanie, tj. nanoszenie na nośną rurę wykonaną ze stali perlitycznej warstwy ochronnej ze stali austenitycznej. Rury te są wykonywane przeważnie przez tłoczenie i spawanie z blach platerowanych. Przykładowo jedna z typowych technologii polega na platerowaniu blachą o grubości 5÷10 mm ze stali 08H18N10B wewnętrznych powierzchni rurociągów ze ścianką o grubości 70 mm wykonanych ze stali 22K rurowej. W ten sposób wykonywane są 4 pętle rurociągów o średnicy 850 mm w energoblokach WWER-1000 (WWER – Wodo-Wadianoj Eniergieticzeskij Rieaktor). Natomiast 6 pętli rurociągów o średnicy 500 mm w energoblokach WWER-440 są w całości wykonane ze stali 08H18N10T lub ze stali 08H18N12T.

Wątpliwa, jak na razie, okazuje się celowość stosowania stali dwufazowych nierdzewnych na elementy układu obiegu pierwotnego. Spowodowane jest to skłonnością ferrytycznej fazy występującej w tych stalach do degradacji zachodzącej w czasie eksploatacji w podwyższonych temperaturach. Nawet w temperaturach roboczych zachodzi wyraźnie zwiększenie kruchości materiału odlewanych kolanek ze stali dwufazowej zawierającej dodatek molibdenu, jak to zostało ujawnione w wyniku obserwacji zachowania się metalu eksploatowanego przez 10 tys. godzin w temperaturach 290°C i 330°C (rys. 1) [5]. Jednak w warunkach eksploatacyjnych po 40 tys. godzin została stwierdzona istotna różnica w trwałości materiałów pomiędzy kolankami pracującymi w gorącej i chłodnej strefie obiegu pierwotnego reaktorów typu PWR.

Z innych elementów narażonych na atak korozyjny, a czasem nawet ulegających pękaniu korozyjnemu w środowisku pary lub wody zawierających kwas borowy należą elementy zaworów (głównie zasuwy i grzybki), usytuowane pomiędzy obiegiem pierwotnym i układami pomocniczymi, jak również rury przyłączone do zaworów. Korozja tych elementów charakteryzuje się widocznym uszkodzeniem twardej warstwy z napawanego na przylgi stellitu (stop Co-W-Cr-Ni), a czasem z jednoczesną korozją i pękaniem korozyjnym podłoża wykonanego ze stali odpornej na korozję. W niektórych przypadkach stwierdzono obecność siarki i chlorku w produktach korozji. Na podstawie badań laboratoryjnych stwierdzono, że stale austenityczne, stosowane w energetyce jądrowej, mogą ulegać pękaniu korozyjnemu w roztworach kwasu borowego i dlatego to zagadnienie znajduje się ciągle w polu widzenia specjalistów eksploatujących elektrownie, jak również badaczy w ośrodkach naukowych.



Rys.1. Zależność udarności stali dwufazowej od temperatury dla materiałów kolanek eksploatowanych w okresie 10 tys. h w temperaturze 290°C (1) i 330°C (2) [5]

Mimo przedstawionych wcześniej przykładów uszkodzeń i różnych rodzajów degradacji materiałów stosowanych na różnorodne elementy poddawane oddziaływaniu medium obiegu pierwotnego, szczególnie w ostatnich latach, wystąpił poważny problem dotyczący międzykrystalicznego pękania korozyjnego rur wykonanych ze stopu Inconel 600, wytwornic pary od ich strony wewnętrznej. Począwszy od 1985 roku, kiedy został wykryty pierwszy przypadek pękania rurek w jednostkach eksploatowanych w Stanach Zjednoczonych liczba tego rodzaju uszkodzeń znacznie wzrosła [6]. Pierwsze przecieki w U-rurkach (rys. 2) wytwornicy pary produkcji firmy KWU powstały już po dwóch latach ich eksploatacji w elektrowni Obrigheim.

Pęknięcia powstawały głównie w rurkach wewnętrznego szeregu w części wierzchołkowej w strefach wgniatania lub nadmiernej owalności, nierównomiernego przejścia, lecz nawet w miejscach bez występowania wgniatania lub w strefach podparcia ich na siatkach oporowych lub antywibracyjnych (rys. 1).

Przyczyny występowania pęknięć w tych przypadkach, jak i w przeanalizowanych wcześniej są różnorodne, a głównie wywoływane oddziaływaniem środowiska aktywnego, naprężeń (odkształceń) i uzależnione również od stanu materiału, w którym jest on skłonny do pękania korozyjnego. Pęknięcia najpierw powstają w U-wygięciu rurek tzw. strefy "gorącej" wytwornicy pary, tj. tam gdzie temperatura jest wyższa o 30-40°C (320°C) niż w strefie tzw. "chłodnej" (280°C). Na proces pękania wywiera także wpływ skład nośnika ciepła obiegu pierwotnego.

Również podobnie jak w innych sytuacjach, w wymienionym przypadku stopień skłonności rur do pękania korozyjnego jest uzależniony od naprężeń technologicznych powstałych w materiale w wyniku procesów produkcyjnych rur oraz w wyniku odkształceń zachodzących podczas ich montażu w układach wytwornicy pary. Na rysunku 2 zostały określone trzy strefy występowania pęknięć. Według danych eksperymentalnych, naprężenia progowe dla stopu Inconel 600 w środowisku wodnym o wysokiej temperaturze są równe około 0,8 R_{0,2}, wówczas gdy w stężonym roztworze ługu nie przekraczają one około 0,5 R_{0,2} [6].



Rys.2. Miejsca powstawania pęknięć korozyjnych od wewnętrznej powierzchni U-rurek wytwornic pary

3

 1 – strefa wierzchołkowa, 2 – strefa przejścia do U-wygięcia,
3 – strefa kontaktu rurki z siatką oporową, 4 – wycięcie do przecieku wody [6]

W dużym stopniu i w znacznej mierze decydujący o skłonności rur ze stopu Inconel 600 (0,01-0,05% C_{max} , Ni > 72%, 14-17% Cr, 6-10% Fe, 0,5% Cu, 0,1% Co_{max} , 0,15-0,6% Ti, 0,5% Al, 1% Mn_{max} , 0,5% Si_{max}, 0,025% P_{max} , 0,015% S_{max}) do pękania jest rodzaj ich obróbki cieplnej, który określa się jako proces wyżarzania w warunkach produkcyjnych (mill-annealed). A obróbkę tę prowadzi się różnymi sposobami przez różnych producentów i dlatego w niektórych jednostkach nie pojawiają się pękania korozyjne rurek, a w innych energoblokach występują one już po 1-2 lat eksploatacji.

Najwyższą skłonnością do pękania korozyjnego charakteryzują się stopy austenityczne Inconel 600 o strukturze drobnoziarnistej (według ASTM stopień ziarnistości 9-10) i posiadające odpowiednią ilość wytrąceń węglików na granicach ziarn. Taki stan struktury powstaje w przypadku zbyt niskich temperatur procesu kucia i obróbki cieplnej. Zwykle w tych stopach prawie nie występują wytrącenia węglików na granicach ziarn lub są one znikome. W przypadkach wytrącenia odpowiedniej ilości węglików wzbogaconych w chrom na granicach ziarn opór stopu na pękanie korozyjne w wodzie obiegu pierwotnego PWR zwiększa się bez względu na to, czy zachodzi, czy też nie, zubożenie materiału przy granicach ziarn w chrom.

Dlatego uważa się, że przez wygrzewanie rur wykonanych ze stopu Inconel 600 w zakresie temperatury 980-1010°C można uniknąć nadmiernego rozrostu węglików w macierze i dostatecznego rozpuszczania się węgla w niej, co gwarantuje wytrącanie się węglików podczas chłodzenia stopu i podczas kolejnego jego wygrzewania przez 15 godzin w temperaturze 705°C. Czas ten jest dostateczny dla odnowienia w tej temperaturze niezbędnej zawartości chromu w materiale na granicach ziarn, przy której to zawartości stop uzyskuje znaczną odporność na międzykrystaliczne pękanie korozyjne w środowisku wodnym pierwszego obiegu PWR.

Z innych środków zaradczych stosuje się obniżenie temperatury rurek wewnętrznego szeregu np. przez dobór odpowiedniej wielkości otworów wlotowych w celu regulacji prędkości strumienia nośnika ciepła w rurkach tego szeregu. W ten sposób czas do zapoczątkowania pęknięć w rurkach wykonanych ze stopu Inconel 600 można zwiększyć 2-3 razy. Bardzo skutecznym jak również praktycznie dostępnym środkiem zaradczym jest zmniejszenie naprężeń technologicznych w materiale U-rurek. Przez właściwą obróbkę cieplną poziom naprężeń szczątkowych w strefach U-wygięć obniża się do poziomu bezpiecznego, a do wykonania tego zabiegu stosuje się miejscowe nagrzewanie indukcyjne lub oporowe albo wykonuje się obróbkę cieplna całych elementów. Temperatura metalu podczas obróbki cieplnej wynosi około 610°C, która w dostatecznym stopniu powoduje obniżenie naprężeń do poziomu bezpiecznego, jak również zapewnia odpowiednią strukturę materiału z niezbędnym poziomem wytrąceń węglików na granicach ziarn stopu austenitycznego. Praktycznie w blokach reaktorach typu PWR do wykonania obróbki cieplnej U-rurek potrzebne jest kilka tygodni, jednak czas przeprowadzenia tych prac w górnej części kanałów o wysokim poziomie napromieniowania jest stosunkowo krótki.

Rozpatruje się również inne sposoby zwalczania pękania korozyjnego U-rurek od strony obiegu pierwotnego, takie jak np. ich nagniatanie od powierzchni wewnętrznej głównie za pośrednictwem strumienia kulek. Jednak metoda ta nie jest pewna z tego względu, że uzyskana zmiana twardości, jak również zmiana w strukturze austenitycznej nawet w niewielkich mikroobszarach materiału może przyspieszyć zapoczątkowanie pęknięć korozyjnych. Bardziej skomplikowanym, ale skutecznym sposobem remontu uszkodzonych rurek jest ich osłona tulejkami rurowymi nawet o bardzo znacznej długości – np. do 1120 mm, jak to przykładowo przedstawiono na rysunku 3 według danych autora pracy [6].



Rys.3. Przykłady tulejowej osłony rurek: a) przypawana tulejka według firmy Combustion Engineering (1 – płyta sitowa, 2 – spoina, 3 – tulejka, 4 – warstwa platerowana, 5 – spoina), b) tuleja formowana na określonej długości według firmy B&W (1 – rurka ze stopu Inconel, 2 – miejsce rozwalcowywania, 3 – tulejka ze stopu Inconel poddana obróbce cieplnej, 4 – lutowina złota, 5 – rura ze stopu Inconel, 6 – niklowa warstwa powiązana metalurgicznie w celu ochrony przed międzykrystalicznym pękaniem, 7 – miejsce połączenia wybuchowego), c) tulejka według firmy Westinghouse (1 – strefa tzw. twardego mechanicznego rozwalcowywania, 2 – strefa hydraulicznego rozwalcowywania, 3 – strefa lutowania, 4 – płyta sitowa, 5 – strefa hydraulicznego rozwalcowywania, 6 – strefa rozwalcowywania mechanicznego, 7 – strefa hydraulicznego rozwalcowywania, 8 – strefa mechanicznego rozwalcowywania, 1 – połączenie tulejowe hybrydowe, II – połączenie tulejowe przez lutowanie)

Właśnie tego typu osłona tulejowa została zastosowana pomiędzy czołową powierzchnią płyty sitowej wytwornicy pary, a pierwszą siatką dystansową. W niektórych przypadkach były montowane osłony o większej długości. W ten sposób zabezpiecza się osłoną uszkodzone odcinki rurki, jak również zabezpiecza się ją przed korozją międzykrystaliczną i pittingową, następującą od powierzchni zewnętrznej.

Na rysunku 3 przedstawiono schematy rozwiązania konstrukcyjnego i technologicznego procesu "tulejowania", uzyskane z doświadczeń trzech firm produkujących wytwornice pary. W nowoczesnych wytwornicach pary tych firm stosowane są rurki wykonane ze stopu Inconel 690 (0,008-0,025% C, 59-62% Ni, 28-31% Cr, 8-10% Fe, 0,2-0,5% Cu, 0,02% Co_{max}, 0.5% Ti, 0,5% Al, 0,5% Mn_{max}, 0,5% Si_{max}, 0,015% P_{max}, 0,01% S_{max}), który ma większą odporność na pękanie korozyjne, niż stop Inconel 600.

5

Tulejowanie rurek wytwornic pary zostało skutecznie wykonane na przykład w Stanach Zjednoczonych w elektrowniach: San Onofre (1981, uszkodzonych po 11 latach eksploatacji na skutek korozji międzykrystalicznej, która przeszła w pękanie korozyjne), Indian Point 3 (1982, przez 6 lat eksploatacji, korozja pittingowa), Point Beach 2 (1983, przez 10 lat, przyczyna uszkodzeń – jak w San Onofre), Millstone 2 (1983, przez 8 lat, korozja pittingowa) [7].

Jako jeszcze jeden przykład zachodzenia procesu pękania korozyjnego elementów usytuowanych od strony obiegu pierwotnego można przytoczyć pękanie kołnierzy kolektorów wytwornic pary PGW-440 (energobloków z reaktorami WWER-440 w Kolskiej Elektrowni Jądrowej) wykonanych ze stali 08H18N10T [3]. Pęknięcia powstawały w rowkach do osadzania uszczelek z niklu w kierunku obiegu pierwotnego wskutek podwyższenia korozyjnej agresywności wody (rys. 4 i 5). Podobne pęknięcia zostały również zaobserwowane w rowkach zespołów uszczelniających głównej zasuwy wodnej w strefie przypawanej podkładki, wykonanej ze stali 08H18N10T do korpusu zasuwy. W celu podwyższenia odporności na pękanie korozyjne przeprowadzono napawanie stopem wysokoniklowym zamiast uprzednio stosowanego materiału o strukturze austenitycznej.



Rys.4. Schemat połączenia śrubowego kołnierza i pokrywy kolektora wytwornicy pary energobloku z reaktorem WWER-440

1 – śruba dwustronna, 2 – nakrętka, 3 – podkładki, 4 – pokrywa, 5 – pierścienie uszczelniające, 6 – kołnierz kolektora, I – strefa obiegu pierwotnego

7



Rys.5. Widok pęknięć w rowku uszczelniania układu pokrywa-kołnierz kolektora wytwornicy pary powstałych od strony obiegu pierwotnego w kołnierzu "gorącego" kolektora (a) oraz widok pęknięć w przekroju poprzecznym (b)

Poważne kłopoty technologiczne, a jeszcze większe eksploatacyjne, nastręczają połączenia spawane króćców wlotowego i wylotowego korpusów reaktorów wykonanych ze stali perlitycznych i platerowanych z przewodami rurowymi wykonanymi ze stali odpornej na korozję. Chociaż w większości przypadków uszkodzenia na skutek międzykrystalicznego pękania i zmęczenia korozyjnego obserwowane są w reaktorach typu BWR, prawidłowemu i niezawodnemu łączeniu wymienionych elementów poświęca się szczególną uwagę również w reaktorach typu PWR.

Strukturalny skład różnych połączeń spawanych jest dość skomplikowany, gdyż może on zawierać rozmaite fazy skłonne do korozji międzykrystalicznej, pękania korozyjnego lub ulegające kruchości, jak również zmęczeniu cieplnemu w ciągu długoletniej eksploatacji. Degradacja tego typu połączeń może przebiegać na skutek występowania zjawiska starzenia cieplnego, naprężeniowego pękania korozyjnego w wyniku oddziaływania środowisk agresywnych. Według danych zaczerpniętych z pracy autorów [8] najbardziej charakterystyczne połączenie spawane króćca korpusu reaktora WWER przedstawiono na rysunku 6, a główne charakterystyki poszczególnych jego stref podano w tabeli 1, natomiast wybrane charakterystyczne mikrostruktury materiału niektórych stref złącza przedstawiono na rysunku 7.

W połączeniu można wyróżnić następujące strefy charakteryzujące się różnorodną strukturą: pierwsza warstwa napawana 3 jest wzbogacona w nikiel, który zabezpiecza łagodne przejście od materiału korpusu (o strukturze ferrytyczno-bajnitycznej) do materiału o strukturze austenitycznej, aż do czystego austenitu strefy drugiej warstwy napawanego materiału 4, którego skład chemiczny jest taki sam jak materiału spoiny.

Tabela 1

Charakterystyka strukturalna poszczególnych stref połączenia spawanego reaktora WWER-440

Lp.	Strefa połączenia	Materiał	Charakterystyka mikrostruktury
1	Materiał podstawo- wy króćca korpusu	15H2MFA	Bainit – ferryt
2	Strefa wpływu ciepła o grubości około 3 – 4 mm	15H2MFA	Bainit – ferryt, nowe ziarna ferrytu
	Strefa wtopienia		Warstewka węglikowa, podtopienia
3	Pierwsza warstwa napawana wzboga- cona w nikiel o gru- bości około 3 mm	Sw-10H16N25AM6 (taśma spawalnicza)	Ziarna austenitu o kształcie słupkowym, czysty austenit o wymiarach ziaren < 0,01 mm, segregacje planarne o wy- miarach 0,1–0,3 mm, komór- kowe i dendrytyczne
4	Druga warstwa na- pawana o grubości około 3 mm	Sw-04H19N11M3 (taśma spawalnicza)	Ziarna słupkowe austenitu, austenit czysty, austenit pierwotny
5	Materiał spoiny	Drut spawalniczy Sw-04H19N11M3 lub elektroda EA 400/10T	Mikrostruktura ferrytyczno- austenityczna zawierająca 10% ferrytu δ, ferryt pier- wotny
6	Rura przewodu	08H18N12T	Austenityczna
7	Grań spoiny	EA 400/10T	Ferrytyczno-austenityczna
8	Warstwa platerująca	Sw-07H25N13 Sw-08H19N10G2B (taśma spawalnicza)	Ferrytyczno-austenityczna





Rys.6. Model różnorodnego połączenia spawanego króciec-rura pętli obiegu pierwotnego reaktora WWER-440 w skali 1:1: a) schemat (1 – materiał podstawowy reaktora WWER-440, 2 – strefa wpływu ciepła, 3 – pierwsza warstwa napawana, 4 – druga warstwa napawana, 5 – spoina, 6 – podstawowy materiał przewodu rurowego, 7 – warstwa graniowa, 8 – warstwa napawana austenityczna); b) makrofotografia [8]



Rys.7. Mikrostruktura planarna i komórkowa (a), dendrytyczna (b) pierwszej warstwy napawanej na korpus reaktora WWER-440 materiału przejściowej warstwy pomiędzy pierwszą a drugą warstwą napawaną (c) i warstwy drugiej napawanej o strukturze austenitu pierwotnego z ferrytem wtórnym (d) [8]

W całości połączenie spawane zostało poddane obróbce cieplnej przeprowadzonej drogą wygrzewania w okresie 31,5 h w temperaturze 670°C, a następnie chłodzenia wraz z piecem do temperatury 300°C oraz końcowego ochłodzenia w wodzie.

W wyniku badań laboratoryjnych próbek ze wstępnie wywołanym pęknięciem zmęczeniowym pobranych w różnych strefach połączenia, a modelujących połączenie rzeczywiste w reaktorach WWER-440, przeprowadzonych w czasie 7000-10000 h w warunkach odzwierciedlających rzeczywiste warunki pracy reaktora WWER-440, zostało ustalone, że [9]:

 w wodzie destylowanej zawierającej 6% kwasu borowego i 6 ppm KOH w temperaturze 300°C przy ciśnieniu 12,5 MPa przy stałych obciążeniach faza austenityczno-ferrytyczna stanowi barierę pęknięcia zachodzącego podczas jego propagacji,

- przy niskich naprężeniach w warunkach obciążeń stałych nie zachodzi propagacja pęknięć w kierunku równoległym do linii wtopienia, tak w materiale o strukturze austenitycznej, jak i w materiale o strukturze ferrytycznej,
- wzdłuż linii wtopienia pęknięcie rozchodzi się z prędkością 10⁻¹¹ m/s, jednak nie w sposób ciągły lecz z widocznymi zatrzymaniami,
- propagacja pęknięcia zachodzi z największą prędkością w strefie wpływu ciepła w stali o strukturze ferrytycznej,
- w strefie stopienia faza austenityczna wykazuje większą skłonność do rozwoju pęknięcia zmęczeniowego niż pęknięć występujących przy stałym obciążeniu,
- nie stwierdzono oznak międzykrystalicznego pękania w przypadku propagacji pęknięć zmęczeniowych.

Metodą odpowiedniej obróbki cieplnej stopów austenitycznych o wysokiej wytrzymałości, w tym stopu Inconel X-750 (0,08% C; N ≥ 70%; 14-17% Cr; 5-9% Fe; Cu \leq 0,5%; Co \leq 0,2%; 0,4% Mo; 2,5% Ti; 1% (Nb+Ta); Mn \leq 1%; Si \leq 0,5%; P \leq 0,007%; S \leq 0,01%) można w istotny sposób zwiększyć np. trwałość obciażonych śrub łaczacych. nawet w warunkach oddziaływania promieniowania i wody obiegu pierwotnego PWR, jak zostało dokonane w elektrowni Chooz-A we Francji [10]. Po wymianie śrub ze stali 316 (poz. 6 na rys. 8), które to uległy pekaniu korozyjnemu po bardzo krótkim okresie pracy, na śruby ze stopu Inconel X-750, którego charakterystykę podano w tabeli 2, przez 15 lat, tzn. w ciągu 13 uruchomień i unieruchomień reaktora z 80 śrub łączących górną i dolną część osłony (rys. 8) jedynie trzy śruby zostały uszkodzone w wyniku wystąpienia pękania międzykrystalicznego (rys. 9). Ponieważ możliwość rozłaczenia tego rodzaju zespołu może doprowadzić do bardzo poważnej sytuacji awaryjnej, zostały przeprowadzone precyzyjne badania czynników wywołujących ich pekanie, zmierzające do opisania mechanizmu degradacji stopu.

Tabela 2

Mate- riał	Obróbka cieplna	Wielko według W rdze-	ść ziarna AFNOR Na po-	Węgliki na gra- nicach	γ`- odosob-	γ`- wymiar	Wydzielenia na granicach
sruby		niu	wierzchni	ziaren	- niona	[nm]	ziaren
H5	955 + 732+620	9	4÷9	(Nb, Ti) C	brak	około 19	$M_{23}C_6 - dyskre-$ tne i na przemia- nę związane koherentnie z obu stron gra- nic ziaren; mała ilość - Me ₇ C ₃ , Me ₅ B ₃ , MeC

Charakterystyka materiału śrub ze stopu Inconel X-750, eksploatowanych w ciągu 15 lat (H5) i zastosowanych przy ich wymianie (B84) [10]

B84	1093 + 704	4-5	4	(Nb, Ti) C	brak	około 15	Me ₂₃ C ₆ – czę- ściowo rozłą- czone, kohe- rentnie związa- ne z macierzą tylko od jednej strony granicy; mała ilość – Me ₇ C ₃ , Me ₅ B ₃ , MeC
-----	---------------	-----	---	---------------	------	-------------	---



Rys.8. Schemat połączenia śrubowego górnej i dolnej części osłony termicznej reaktora typu PWR

1 – osłona strefy aktywnej, 2 – połączenie obu części osłony, 3, 4 – górna część osłony, 5 – komora, 6 – śruba, 7 – dolna część osłony [10]







5µm

11

Rys.9. Fraktorgramy powierzchni złomów materiału śrub wykonanych ze stopu Inconel X-750 uszkodzonych na skutek pękania korozyjnego [10]

W uproszczony sposób wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 2. Jak wynika z danych uzyskanych również przez innych autorów, największą odporność uzyskuje się wówczas, gdy w granicach ziaren materiału tworzą się wytrącenia węglików typu Me₂₃C₇ lecz nie połączone w ciągłe "łańcuszki" (rys. 10). Natomiast węgliki w strukturze materiału śrub uszkodzonych są rozłożone w postaci prawie nieprzerwanych "łańcuszków" lub w niektórych przypadkach w ogóle nie występują.

Właśnie taki sposób rozkładu węglików ma decydujące znaczenie z punktu widzenia odporności na pękanie korozyjne tego stopu w porównaniu do ostatniego przypadku, gdy węgliki w koherentny sposób połączone są z (macierzą jak to obserwujemy w nie poddanym eksploatacji materiale, gdzie ich ilość jest znacznie większa) (tabela 2). Ponadto w materiale śrub napromieniowanych została ujawniona faza γ^{\sim} (głównie o składzie Ni₈Nb) w całości koherentnie związana z osnową (rys. 11, tabela 2).



Rys.10. Charakterystyczne wydzielenia węglików w strukturze metalicznej śruby nowej (a) i po 15 latach eksploatacji (b) [10]



Rys.11. Charakterystyczne zdjęcia rentgenowskie materiału śruby nienapromieniowanej (a) i napromieniowanej (b) [10]

Natomiast w nieeksploatowanym (nienapromieniowanym) stopie ujawniono głównie fazę γ ` [Ni₃ (Al, Ti)] o wymiarach mniejszych niż 5 nm (rys. 11, tabela 2). Chociaż nie można stwierdzić, iż faza γ ``` jest wynikiem procesu napromieniowania, lecz jej wytrącenie zachodzi również na skutek tylko obróbek cieplnych, jak ustalono również w wyniku badań innych autorów, tym nie mniej nie można wykluczyć wpływu tej fazy na rozwój pękania korozyjnego. Wynika to również z tego, że faza γ ``` zwiększa twardość stopu Inconel X-750, a wiadomo, że skłonność do pękania korozyjnego stopu zwiększa się w miarę wzrostu jego twardości. Ponadto stwierdzono, że twardość stopu zwiększa się w sposób istotny w zakresie czasu eksploatacji od $3,4\cdot10^4$ h do $6,5\cdot10^4$ h, a po przekroczeniu tego okresu prawie nie ulega zmianie [10].

Często występujące międzykrystaliczne pękanie korozyjne stali chromowo-niklowych w gorących roztworach ługów, jak i wodzie wysokotemperaturowej o podwyższonej wartości pH_T inicjowane jest w przypadku realizacji aktywno-pasywnego przejścia, które to na wykresach równowagowych E-pH_T odpowiada dla żelaza strefie występowania jednoczesnego Fe₃O₄/HFeO₂⁻, a dla niklu– NiO/HNiO₂⁻ (rys. 12, 13) [1, 2].



Rys.12. Wykresy równowagowe E--pH dla układu Fe--H₂O w temperaturach 25°C (298 K) i 350°C (623 K)

Wykresy równowagowe^{*)} wykonane na podstawie obliczeń termodynamicznych według metody podanej w pracy [2] pozwalają określić

^{*)} Numery linii określających równowagę termodynamiczną pomiędzy dwoma sąsiednimi substancjami odpowiadające reakcjom termodynamicznym prawdopodobnym w określonej temperaturze podane są wg pracy twórcy tych wykresów tzw. wykresów Pourbaix, które zostało ujęte w atlasie jego autorstwa sporządzonym dla układów metal – H₂O w temperaturze 25°C [3].

pola możliwej termodynamicznie stałości poszczególnych substancji (tlenki, jony) w układzie metal-woda o różnej wartości pH w określonej temperaturze. A to pozwala z kolei wnioskować o procesach termodynamicznie możliwych lokalnego rozpuszczania się metalu, np. w granicach ziaren, miejscach o najwyższej aktywności termodynamicznej (np. w przypadku żelaza i niklu – powstawanie jonów odpowiednio HFeO₂⁻ i HNiO₂), przy zachowaniu się stałej pasywności w pozostałych obszarach powierzchni (warstewka ochronna odpowiednio Fe₃O₄ i NiO). Z tego powodu można sugerować, że w stalach zawierających nikiel proces zapoczątkowania wżerów (pittingów), jak również pęknięć korozyjnych w stali lub stopie zawierających nikiel w warunkach oddziaływania naprężeń rozciągających będą skutkiem jednoczesnej lokalnej jonizacji żelaza i niklu w granicach ziaren.



Rys.13. Wykresy równowagowe E-pH dla układu Ni-H₂O w temperaturach 25°C (a) i 300°C (b) [2]

Natomiast zachowanie się chromu w roztworach alkalicznych z punktu widzenia termodynomicznego stanu powierzchni ma charakter odmienny od żelaza i niklu. To znaczy, że chrom zachowuje stałą pasywność (warstewka Cr_2O_3) nawet w wodzie w temperaturze 300°C z dodatkiem ługu, gdy pH_T osiąga wartości 12 (rys. 14). Natomiast w stężonych roztworach alkalicznych chrom powinien ulegać rozpuszczaniu w formie jonów CrO_2^- , a przy potencjałach wysokiej polaryzacji anodowej – w postaci jonów CrO_4^{2-} . W tym ostatnim przypadku zachodzi przepasywowanie powierzchni metalu zawierającego chrom, co najpierw powoduje tworzenie pittingów, a w stali lub stopie, obciążonych naprężeniami rozciągającymi, może również wywołać proces pękania korozyjnego.



Rys.14. Wykresy równowagowe E–pH dla układu Cr–H₂O w temperaturze 25°C (a) i 300°C (b) [2]

W celu sprawdzenia stwierdzenia, że zapoczątkowanie pittingów, jak również pęknięć korozyjnych w stalach zawierających nikiel, przy oddziaływaniu środowisk o podwyższonym pH, jest uwarunkowane realizacją aktywno-pasywnego przejścia z udziałem niklu i chromu zostały przeprowadzone badania elektrochemiczne dla stali wykonanej według specjalnych wytopów. Ustalono wartości potencjałów korozji i wykonanie krzywych polaryzacji anodowej za pomocą potencjostatu elektronowego P-5848.

Próbki o średnicy 10 mm i długości części roboczej 20 mm zostały wykonane ze stali wytopionych w warunkach laboratoryjnych w próżni na podstawie żelaza armko bez dodatków stopowych i z dodatkiem 9% niklu; 18% chromu; 9% niklu + 18% chromu. Ponadto użyto próbki wykonanej ze stali 20 przytopioną próżniowo, jak również z czystego żelaza armko i niklu.

Zadanie polegało na ustaleniu wpływu niklu, jak również chromu, oddzielnie, a także wspólnie na proces pasywacji stali w czystych i zawierających domieszki jonów chloru (lokalny depasywator) mieszanych i niemieszanych roztworach NaOH o pH14 i 15 w temperaturze 98°C przy wstępnym aktywowaniu katodowym próbek lub bez takiego aktywowania. Mieszanie roztworu w komórce roboczej za pomocą wkładki magnetycznej, polem magnetycznym, w pewnym stopniu odtwarza przepływ cieczy technologicznej, a w powyższym przypadku środowiska aktywnego w aparatach chemicznych lub nośnika ciepła w urządzeniach energetycznych. Natomiast w eksperymentach bez mieszania roztworu w komórce zostały częściowo odtworzone warunki zastoju cieczy technologicznej, jak to na przykład występuje podczas unieruchamiania urządzeń energetycznych, aparatury chemicznej itp., co również może stwarzać warunki sprzyjające do powstawania korozji wżernej. Wskutek aktywacji katodowej zachodzi redukcja warstewki tlenkowej na metalu, skutkiem czego jest odtwarzanie warunków elektrochemicznych podczas powstawania świeżo utworzonej powierzchni, gdy zachodzi kolejny skok pęknięcia korozyjnego podczas jego propagacji.

We wszystkich przypadkach, poza omówionymi w treści, prędkość zmiany potencjału podczas rejestracji krzywych polaryzacji anodowej wynosiła 48 mV/min. Katodowa polaryzacja próbek (tzn. ich aktywacja) była prowadzona w czasie 10 min przy potencjale – 1,2 V. Wartości potencjałów podano według normalnej elektrody wodorowej.

Dla próbek wykonanych ze wszystkich badanych materiałów po ich aktywowaniu katodowym, na krzywych polaryzacji anodowej i–E w roztworach z pH14 bez zastosowania mieszania zostało stwierdzone dwa maksima (rys. 15). Wówczas, gdy przy zwiększeniu zawartości dodatków stopowych w żelazie armko prędkość pasywacji metalu wzrasta, to maksimum dla stali Fe+9Ni+18Cr zostało stwierdzone tylko przy prędkości zmiany potencjału 120 mV/min. Potencjały korozji, mierzone według znanej metody [4], badanych materiałów odpowiadają zakresowi potencjałów stałej pasywności i odpowiednio wynoszą dla Fe; Fe+9Ni; Fe+18Cr; Fe+9Ni+18Cr (V); –0,060; –0,220; –0,100; –0,049.

Ponieważ w obecności niklu i chromu potencjał korozji stali ferrytycznych jest bardziej ujemny niż dla żelaza to można stwierdzić, że ich przepasywowanie w warunkach badań nie zachodzi lub jest bardzo utrudnione, podczas qdy dla stali 0 strukturze austenitycznej (Fe+9Ni+18Cr) proces ten jest wyraźnie ułatwiony. Wprowadzenie dodatków stopowych doprowadza do osłabiania procesów anodowych w zakresie potencjałów aktywności. I tak, gęstość prądu w przypadku 1-go maksimum (w zakresie potencjałów od -0,730 do -0,788 V) osiąga (A/m²) dla: Fe - 8; Fe+9Ni - 4,5; Fe+18Cr- 2; Fe+9Ni+18Cr, jednak przy prędkości zmiany potencjału 120 mV/min - 1,3. Gęstość drugiego maksimum (w zakresie potencjałów od -0,55 do -0,57 V) ulega zmianie od 1 A/m² dla Fe+9Ni; 0,2 A/m² dla Fe+18Cr i 1,2 A/m² dla Fe+0Ni+18Ce, tzn., że wprowadzenie niklu do stali wywołuje zwiększenie drugiego maksimum (rys. 15, krzywe 1-4). Tym niemniej maksimum to nie może być uważane wyłącznie jako "niklowe", ponieważ składnik ten wyraźnie ujawnia się również na czystym żelazie. Jednak argumentacja bardziej wszechstronna może być przedstawiona po dokonaniu analizy całościowej wyników badań.



Rys.15. Krzywe polaryzacji anodowej żelaza armko (1), Fe+9%Ni (2), Fe+18%Cr (3), Fe+9%Ni+18%Cr (4) w roztworze NaOH z pH14 bez jego mieszania przy aktywacji katodowej próbek przez 10 min (1-3) i przez 40 min (4)

Wprowadzenie chromu do żelaza w ilości do 18% wywołuje obniżenie intensywności procesów anodowych i zwiększa zdatność pasywacyjną metalu, ponieważ maksima powstają na krzywych i–E tylko gdy jest przeprowadzona aktywacja katodowa próbek przez czas dłuższy niż 40 minut (rys. 15, krzywa 3, rys. 16, krzywa 1). Jednak w przypadku obecności jonów chloru (co często towarzyszy środowiskom technologicznym w przemyśle chemicznym, jak i w energetyce cieplnej oraz jądrowej, zachodzi gwałtowny wzrost gęstości prądu drugiego maksimum (rys. 16, krzywa 1).



Rys.16. Krzywe polaryzacji anodowej Fe+18%Cr w roztworze NaOH+0,5NaCl z pH14: 1 – bez mieszania roztworu po aktywacji katodowej przez 40 min.; 2 – z mieszaniem roztworu po aktywacji katodowej przez 10 min. i prędkości zmiany potencjału 240 mV/ min, a także 120 mV/ min (3) i 48 mV/min (4)

Zdatność stali do pasywacji w istotny sposób ulega nasileniu na skutek przemiany struktury metalu w austenityczną, co zachodzi przy dodatku do żelaza 9% niklu i 18% chromu. Dla tej stali obserwowane są dwa maksima gęstości prądu, prawie o jednakowej wartości (1,2– 1,3 A/m²), tylko przy wysokiej prędkości zmiany potencjału podczas badań polaryzacyjnych i przy aktywacji katodowej próbek przez czas nie mniejszy niż 40 min. Jednak wysokość tych maksimów jest znacznie mniejsza niż odpowiadających im dla czystego żelaza, jak również żelaza z dodatkiem niklu i chromu (rys. 15, krzywe 1-4).

17

Przy mieszaniu roztworu występowania maksimów anodowych na krzywych polaryzacyjnych nie stwierdzono. Pasywacja stali zachodzi od razu po przesunięciu potencjału od wartości stacjonarnego potencjału, gęstości prądu nie przekraczają 0,3 A/m². Natomiast dodatek do roztworu jonów chloru wywołuje zmianę charakteru przebiegu krzywej i–E, a przy zmianie potencjału z prędkością 240 mV/min obserwowane są dwa maksima. Przy tym na pierwszym z nich występuje rozdwojenie (–0,78 i –0,74 V), a drugie maksimum, jak również w innych rozpatrywanych przypadkach, odpowiada –0,52 V (rys. 16, krzywa 2). Podobna zmiana kształtu pierwszego maksimum obserwowana jest również i w innych badanych układach metal – środowisko, tak przy obecności w roztworze jonów chloru, jak i bez nich (rys. 17).



Rys.17. Krzywe polaryzacji anodowej żelaza armco* (1) i Fe+9%Ni (2, 3): 1, 2 roztwór NaOH + 0,5NaCl (pH15) bez mieszania Z aktywacją katodową próbek; 3 - roztwór NaOH (pH15) bez mieszania i bez aktywacii katodowej próbek

Podwyższenie wartości pH roztworu od 14 do 15 w temperaturze 98°C wywołuje przesunięcie maksimów w kierunku mniejszych wartości potencjałów dla badanych materiałów, za wyjątkiem stali typu 18-10, na około 0,1 V (rys. 18).



Rys.18. Krzywe polaryzacji anodowej żelaza armco* (1), Fe+9%Ni (2), Fe + 18%Cr (3), Fe + 9%Ni + 18%Cr (4) w roztworze NaOH z pH15 bez jego mieszania z aktywacją katodową próbek

Gdy nie przeprowadza się mieszania roztworu, wartość prądu charakteryzująca intensywność rozpuszczania metalu odpowiada tym maksimom (–0,85 i –0,66 V), jak również charakter krzywych i–E dla stali z niklem i chromem są praktycznie takie same jak i w roztworze z pH14 (rys. 15, krzywe 2, 3; rys. 18, krzywe 2, 3).

* armco – rodzaj technicznie czystego żelaza

Dla czystego żelaza nie ujawnia się drugie maksimum, lecz jest obserwowane rozdwojenie pierwszego w stężonym elektrolicie. Nie można tego wytłumaczyć oddziaływaniem redukcyjnym desorbującego się z metalu wodoru na powstającą warstewkę powierzchniową, ponieważ efekt ten również został stwierdzony na nieaktywnych próbkach (rys. 14, krzywa 3). Natomiast w podobnych warunkach, tzn. bez aktywacji katodowej żelaza armco i mieszania roztworu nie został zaobserwowany podobny efekt, lecz stwierdzono drugie maksimum.

Na podstawie otrzymanych danych można stwierdzić, że powstawanie pierwszego i drugiego maksimum we wszystkich przypadkach zachodzi wskutek lokalnego rozpuszczania żelaza w procesie pasywacji dwuetapowej. Wartości potencjałów odpowiadające tym maksimom są zgodne z wartościami potencjałów odpowiadających maksymalnej gęstości prądu dla stali węglowych i chromowo-niklowych stwierdzonych przez autorów prac [4, 5]. Na korzyść tego stwierdzenia świadczą również wyniki badań zachowania się czystego niklu (rys. 19). Ponieważ zachowanie się niklu w roztworze alkalicznym jest jak i żelaza, tzn. jego pasywacja przebiega dwuetapowo [1], a w zależności i-E obserwowane są dwa maksima. Wówczas, gdy pierwsze maksimum (-0,75 do -0,78 V) zgadza się z danymi ustalonymi w pracy [5], potencjał drugiego maksimum (-0,66 V) zgadza się i dla przypadku stali bez niklu, jak również z niklem (rys. 18, krzywe 2-4). Podwyższenie wysokości względnej tego maksimum dla stali zawierających nikiel związane jest prawdopodobnie z intensyfikacją procesu anodowego na skutek jednoczesnego rozpuszczania się żelaza (wyjście jonów HFeO2) i niklu (wyjście jonów HNiO2) w zakresie potencjałów drugiego maksimum (porównanie krzywych 2, 3 na rys. 18 i krzywej 1 na rys. 19).



Rys.19. Krzywe polaryzacji anodowej niklu w roztworze NaOH z pH15 (1)i w roztworze NaOH + 0,5NaCl z pH15 (2) bez mieszania roztworu i po aktywacji katodowej próbek

Prawdopodobieństwo rozpuszczania tych metali zostało ustalone analizą termodynamiczną układów (Ni, Fe) – H₂O przy pH15 w temperaturze 100°C w zakresie potencjałów odpowiadających dru-

19

giemu maksimum, tzn. rozpuszczania przeważającego nad tworzeniem tlenków żelaza i niklu [2].

Osobliwe jest zachowanie się stali austenitycznej w roztworze o pH15. Na krzywej i–E obserwuje się więc ostre zaznaczenie drugiego maksimum, natomiast wysokość pierwszego jest niższa o około trzech razy (rys. 18, krzywa 4). Może to sugerować, że w tym przypadku w większym stopniu zachodzi rozpuszczanie niklu niż żelaza, podczas gdy w strefie pierwszego maksimum prąd anodowy jest obniżony wskutek pasywacyjnego oddziaływania chromu, ponieważ przy potencjałach wyższych od –0,76 V właśnie on ulega utlenianiu do Cr_2O_3 [5].

Powstawanie niezbyt wysokiego trzeciego maksimum zależności i–E (rys. 18, krzywa 4) stali typu 18-10 zostało spowodowane prawdopodobnie utlenianiem wodoru zaobserwowanego w warstwie wierzchniej metalu podczas aktywowania katodowego próbek. Wynika to z faktu, że w eksperymentach prowadzonych równolegle na próbkach nieaktywowanych w dowolnych warunkach, w tym również z wprowadzeniem jonów chloru nie zostało stwierdzone podwyższenie gęstości prądu drugiego maksimum w zależności i–E podczas polaryzacji potencjodynamicznej. Potencjał tego maksimum jest o 100 mV większy od maksimum "żelaznych" powstających podczas badań innych metali.

Potencjał korozji odpowiada strefie pasywności (wyżej niż –0,30V₀ tylko dla stali typu 18-10. W stężonym roztworze alkalicznym bez i z dodatkiem jonów chloru. Natomiast dla żelaza z dodatkiem niklu lub chromu, wartość potencjału korozji jest zawsze niższa niż –0,90 V, a ze zwiększeniem czasu eksperymentu ona zmienia się tylko o kilkanaście mV (w kierunku anodowym). To świadczy o tym, że wprowadzenie w stale o strukturze ferrytycznej niklu lub chromu do zawartości przebadanych nie gwarantuje możliwości przemieszczania się potencjału elektrodowego w zakres potencjałów aktywno-pasywnego przejścia.

Potencjały korozji stali austenicznej typu 18-10 w przypadku zanieczyszczania roztworu ługowego jonami chloru mogą one ustalać się w zakresie potencjałów przepasywowania według chromu. Na przykład w mieszanym roztworze o pH15 z dodatkiem 0,15% NaCl potencjał korozji jest równy –0,29 V. W tym przypadku depasywacja powierzchni spowodowana jest wyjściem w roztwór jonów CrO_4^{2-} . To znaczy, że stal może ulegać pękaniu korozyjnemu w warunkach oddziaływania naprężeń rozciągających. W warunkach eksploatacyjnych w środowisku alkalicznym praktycznie nie jest możliwa polaryzacja elementów wykonanych z austenicznej chromowo-niklowej stali do potencjałów niższych niż potencjał korozji, ponieważ zmiana ta musi osiągać prawie 0,5 V.

Zachowanie się stali konstrukcyjnej niskowęglowej typu stali 20 we wszystkich badanych warunkach jest podobne zachowaniu się żelaza

armko, jedynie dla stali mniej wyraźnie ujawnione jest drugie maksimum. Prawdopodobnie to jest uwarunkowane większą heterogenicznością stali zachodzącej na skutek występowania wpływu płytek cementytu w ziarnach perlitu. Skutkiem tego również jest zwiększenie gęstości prądu w strefie pasywności, jak i zwiększenie "żelaznego" maksimum w porównaniu z czystym żelazem (krzywa 1 na rys. 15 i rys. 20).

Przeprowadzona analiza uzyskanych danych potwierdza przypuszczenie o tym, że nikiel w stalach ferrytycznych uczestniczy w procesach lokalnej aktywacji stali w warunkach aktywno-pasywnego przejścia.

Zachodzi to równolegle z jonizacją żelaza w gorących stężonych roztworach ługu. Zarówno zjawisko to może zachodzić w wodzie wysokotemperaturowej w przypadku zwiększenia wykładnika wodorowego pH_T powyżej 8,5 przy odpowiednim potencjale elektrodowym (rys. 12 i 13). Dlatego w stalach obciążonych naprężeniami rozciągającymi realizują się warunki powstawania pęknięć korozyjnych. Rola niklu przejawia się w sposób analogiczny w stalach Cr-Ni w gorących roztworach ługowych.



Rys.20. Krzywe polaryzacji anodowej stali 20 w roztworach NaOH z pH15 (1) i w roztworze NaOH + 0,5NaCl z pH15 (2) z mieszaniem roztworu i bez aktywacji katodowej próbek

Literatura

- [1] Adamczyk J., Szklarek K.: Materiały metalowe dla energetyki jądrowej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [2] Korrozionnostojkije stali i spławy dla oborudowanija i truboprowodow AES. Pod red. R. K. Melechowa. Naukowa dumka, Kijew 1983.
- [3] Azbukin W.G., Gorynin W.I., Pawłow W.N.: Perspektiwnyje korrozionno-stojkije materiały dla oborudowanija i truboprowodow AES. CNIIKM "Prometej", Sankt-Peterburg 1998.
- [4] Gerasimow W.N., Monachow A.S.: Materiały jadiernoj techniki. Energoizdat, Moskwa 1982.
- [5] Berge Ph., de Keroulas F.: The Present Situation Regarding Environmental Degradation of Components in Pressurized Water

Reactors. Proc. of the Fourth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA, Houston) 1989.

- [6] Danko J.C.: Corrosion in the Nuclear Power Industry. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion ASM International Material Park 1987.
- [7] Welty C.S., Blomgren J.C.: Steam Generator Issues. Proc. of the Fouth Int. Symp. on Environm. Degr. Mat. in Nuclear Power Systems – Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA), 1990.
- [8] Keilova E., Kočik J.: Microstructure of the WWER-440 Dissimilar Weld Joints. Nucleon 1994, 3.
- [9] Ruščak M., Chvátal P., Burda J.: The Environmentally Assisted Cracking Tests of WWER-440 Heterogeneous Weld Joint. Nucleon 1994, 3.
- [10] Olivera J.J., Pierrey J.L.: Failure of Inconel X-750 Bolts of Internals of the Chooz-A Nuclear Power Plant. Proc. of the 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nucl. Power Systems-Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekull Island, Georgia, USA), 1990.
- [11] Pochmurskij W.W., Melechow R.K., Krucan G.M., Zdanowskij W.G.: Korozjino-mechaniczne rujnuwania zwarnych konstrukcji. Naukowa dumka, Kijew 1995, 262.
- [12] MacDonald D.D., Skierman G.R., Butler P.: The Thermodynamics of Metal-water Systems at Elevated Temperatures. The Nickel – water System. Atomic Energy Canada Limited, AECL-4136-439, 1972, 51.
- [13] Pourbaix M.: Atlas d'equilibres Electrochemique (25°C). Gauntier-Villars, Paris 1963, 644.
- [14] Belajew W.P., Parpue I.W., Artiemiew W.T., Suchotin A.M.: Zaszczita metałow nr 6, 1984, 214-218.
- [15] Kaniewskji L.S., Kolesnikowa N.N., Szirokowa N.W. i inni: Wlijanije legirujuszczich elementow na korrozionnuju stojkosť chromonikielewych stalej w szczełocznoj sriedie. Zaszczita mietałow nr 5, 1985, 781-784.
- [16] MacDonald D.D., Syrett W.C., Wing S.S.: The Use of Potential pH Diagrams for the Interpretation of Corrosion Phenomena in High Salinity Geothermal Brines. Corrosion 1979, No. 1, 1-11.
- [17] Tubielewicz K., Melechow R.: Pękanie korozyjne i czynnik wodorowy w procesach degradacji elementów urządzeń elektrowni cieplnych. VII Naukowe Warsztaty Profesorskie TM 2001 Koszalin i Mielno 2001, wyd. Politechniki Koszalińskiej 2001, s. 76-85.
- [18] Tubielewicz K., Melechow R.: Zabezpieczenie połączeń spawanych stali typu 16Cr- Ni- N6 przed korozyjnym pękaniem naprężeniowym. Problemy eksploatacji nr 2/2001, s. 247-256.
- [19] Melechow R., Tubielewicz K., Dudek P.: Wykorzystanie wykresów równowagowych potencjału do analizy procesów zachodzących podczas pękania korozyjnego. "Ochrona przed korozją" nr 11/2001, s. 282-294.

2. NIEKTÓRE PROBLEMY REMONTU ELEMENTÓW KON-STRUKCYJNYCH OBIEGU WTÓRNEGO ENERGOBLOKÓW REAKTORÓW TYPU WODNO-CIŚNIENIOWYCH

Krzysztof Tubielewicz, Rościsław Melechow, Krzysztof Turczyński

W poprzednich rozdziałach zostały przeanalizowane problemy doboru, degradacji lub uszkodzeń korozyjno-mechanicznych elementów obiegu wtórnego energobloków z reaktorami typu PWR [1-4]. Główny problem stwarzają układy rurowe wytwornic pary konstrukcji pionowej, w mniejszym stopniu degradacji ulegają elementy typu korpus lub rurowe o średnich gabarytach.

W niektórych przypadkach uszkodzeń elementów wytwornic pary, (głównie są to rurki) jest konieczna wymiana całego urządzenia lub jego zespołów (np. kolektorów, wiązek rurek, zespołu płyta sitowa - rurki itp.). Operacje te prowadzone są również często w celu polepszenia cech użytkowych wytwornic pary, jak to np. szeroko było stosowane przez zamianę rurek wykonanych ze stali nierdzewnej na rurki wykonane ze stopu Inconel 600, Inconel 690 lub nawet Incoloy 800, w urządzeniach o pionowej konstrukcji. Jak można wnioskować na podstawie danych wymiana ta może zostać przeprowadzona nawet po niezbyt długim okresie eksploatacji wytwornic pary - nawet przed upływem 10 lat, tzn. w okresie kilka razy krótszym od trwałości obliczeniowej całego energobloku nawet przy założeniu, że ich trwałość obliczeniowa jest równa 30-40 lat [4]. W większości przypadków, technologiczne procesy wymiany są bardzo pracochłonne i zwykle trwają kilka miesięcy, a to znaczy, że straty na skutek niedostarczenia energii elektrycznej mogą wynosić miliony USD. Natomiast sam koszt wykonania takiego zabiegu wynosi kilkanaście lub setki mln. USD.

W przypadku przeprowadzania prac remontowych w celu usunięcia skutków uszkodzeń kilkunastu kolektorów wytwornic pary energobloków WWER-1000 [6] sumaryczne straty sięgały rzędu miliarda USD. Dotychczasowe doświadczenia dotyczące problemu zapewnienia długoletniej niezawodnej pracy wytwornic pary energobloków elektrowni jądrowych pociągają za sobą bardzo duże nakłady finansowe i jeszcze do chwili obecnej wymagają wyjaśnienia szeregu problemów naukowych.

Większość tych problemów wynika na skutek występowania niekontrolowanych procesów korozyjnych lub korozyjno-mechanicznych uszkodzeń i w mniejszym stopniu spowodowane jest degradacją struktury materiałów. Wcześniej zagadnienia te zostały przeanalizowane, jak również zostały opisane sposoby zwalczania wymienionych szkodliwych zjawisk, a także podano środki zaradcze dotyczące zwalczania uszkodzeń niektórych elementów wytwornic pary. Należy również nadmienić, że głównym problemem w tych konstrukcjach jest pękanie korozyjne rurek, a kolejny problem stanowi "denting" korozja, korozja pittingowa, międzykrystaliczna, tzw. atak międzykrystaliczny itp. Również należy podkreślić, że w ostatnich latach bardzo ostro został postawiony problem erozji i korozyjno-erozyjnego zniszczenia rurek, w tym głównie w wytwornicach pary o układzie poziomym.

W zależności od stopnia i liczby elementów wytwornic pary podległych degradacji, uszkodzeniom lokalnym lub całkowitemu zniszczeniu przeprowadzana jest częściowa naprawa lub wymiana całego urządzenia. Na przykład wówczas, gdy w Stanach Zjednoczonych tylko w elektrowniach Indian Point 3 i Palisades zostały wymienione wytwornice pary w całości (rys. 1), to w ośmiu elektrowniach (ujętych w tabeli 1) zostały wymienione tylko dolne sekcje tych urządzeń. Natomiast użytkownicy tych urządzeń w krajach Europy postanowili dokonać całościowej wymiany wytwornic pary w trzech elektrowniach ujętych w tabeli 1. W tym ostatnim przypadku straty finansowe okazały się nieco wyższe, niż w pierwszym i drugim przypadku i wynosiły odpowiednio w elektrowni North Anna 1 (wymiana dolnej części wytwornicy pary), Dampierre i Indian Point (wymiana całego urządzenia) według danych szacunkowych 30,9 USD/kW, 39,3 USD/kW i 32,6 USD/kW [4]. W stratach tych nie ujęto kosztów wynikających z niedostarczenia energii elektrycznej powstałych w wyniku unieruchomienia energobloków, a czas ten w różnych przypadkach siegał od 72 do 303 dób [4].



Rys.1. Montaż nowej wytwornicy pary w obudowie bezpieczeństwa energobloku elektrowni Ringhals [4]

25

Uzyskane doświadczenia w zakresie usuwania skutków degradacji materiałów, naprawy uszkodzeń i wymiany całkowicie uszkodzonych elementów wytwornic pary, jak również wymiany drobnych elementów, zespołów lub całych urządzeń w bardzo znacznym stopniu przyczyniły się do rozszerzenia wiedzy o procesach zachodzących w warunkach eksploatacyjnych w układach metal-środowisko, skutkiem czego nastąpiło istotne zmniejszenie sytuacji awaryjnych w elektrowniach jądrowych. Jednak szereg problemów nie zostało dotychczas rozstrzygniętych i dlatego kontynuowane są w znacznej skali badania w wielu placówkach naukowo-badawczych, a także badania prowadzone bezpośrednio w warunkach eksploatacyjnych. Staje się to niezbędne ze względu na konieczność lepszego zabezpieczenia pracujących elektrowni przed sytuacjami awaryjnymi, w celu przedłużenia okresów ich eksploatacji do ponad 30 lat, a także w celu opracowania nowoczesnych materiałów, które to będą eksploatowane niezawodnie przez okres nie krótszy niż 70 lat.

Poza układami rurowymi wytwornic pary procesy erozyjno-korozyjne występują najczęściej w układach przewodów doprowadzających wodę zasilającą [8-10], jak to przykładowo przedstawiono na rysunkach 2 i 3 w przypadku elementów przewodów wody zasilającej energobloku nr 2 WWER-440 elektrowni jądrowej Loviisa w Finlandii [10].



Rys.2. Miejsca rozerwania podczas próby wodnej w 1990 r. przewodu rurowego doprowadzania wody zasilającej w energobloku WWER-440 nr 1 elektrowni jądrowej Loviisa

1 – zwężka dławiąca, 2 – strefa korozyjno-erozyjnego zniszczenia, 3 – kierunek przepływu wody, 4 – stal z dodatkiem chromu 0,03%, 5 – stal 20, 6 – stal 22N [10]



Rys.3. Rozerwanie występujące w pobliżu kołnierza (a) i pocienienie ścianki ze szczególnym nasileniem w spoinie (b) w przewodzie rurowym doprowadzania wody zasilającej w energobloku WWER-440 nr 2 elektrowni jądrowej Loviisa [10]

W rurach przewodu parowego od strony turbiny w kierunku do podgrzewaczy regeneracyjnych, rurach drenowych, ogrzewaczy osłonowych itp. zmniejszenie grubości ścianek może dochodzić nawet do 1 mm w ciągu roku [9]. Oczywiste jest, że stwarza to poważny problem techniczny, czego dowodem może być poważna awaria z grudnia 1986 roku w jednej z elektrowni jądrowych Stanów Zjednoczonych, gdzie na skutek rozerwania się rury, która uległa lokalnemu zniszczeniu korozyjno-erozyjnemu, postanowiono sprawdzić wszystkie te elementy w krajach, które dysponują podobnymi elektrowniami jądrowymi.

Na razie jednoznacznie wykazano, że procesy korozyjno-erozyjne zachodzą w warunkach przepływu medium roboczego w temperaturach około 150-200°C. Na ogół procesy tego rodzaju niszczenia różnią się od zniszczenia erozyjnego lub ściernego, ponieważ podczas takiego przebiegu zachodzi utlenianie stali do magnetytu, który unoszony jest z powierzchni elementów pod działaniem przepływu medium roboczego. Z innych czynników decydujących o intensywności procesu korozyjnoerozyjnego zniszczenia należy wymienić:

- stopień turbulencji medium, ponieważ od niego jest uzależniona intensywność usuwania tlenków z powierzchni elementu,
- temperaturę, która w określonym zakresie decyduje o intensywności przebiegu procesów korozyjnych, przy których nie zachodzi szybka redukcja warstewki ochronnej na powierzchni elementu,
- skład medium, ponieważ zwiększanie pH fazy ciekłej w wyżej wymienionych temperaturach obniża prędkość procesu erozyjno-korozyjnego i np. w temperaturze pokojowej przez wprowadzanie amoniaku pH można podwyższyć do wartości optymalnej 9,7, a przez wprowadzanie morfoliny do około 9,2,

- skład chemiczny stali; zwykle obserwowane są uszkodzenia rur wykonanych ze stali węglowej, jednak niewielkie dodanie do niej chromu, miedzi lub molibdenu znacznie zwiększają odporność stali na tego rodzaju niszczenie; np. według pomiarów wykonanych we Francji w 29 przewodach rurowych energobloków ze stali węglowych i stali z dodatkiem chromu od 0,1 do 2,2% ustalono, że rury z dodatkami stopowymi przewodów wody zasilającej (180°C) prawie nie ulegały zniszczeniu [9].

Natomiast w warunkach pracy odcinków spawanych przewodów rurowych wody zasilającej w energoblokach WWER-440 elektrowni Loviisa zniszczeniu erozyjno-korozyjnemu ulegała stal węglowa również z dodatkiem chromu, lecz niezbyt dużym (0,03%), (rys. 3) [10]. W celu bliższego zapoznania z warunkami występowania procesów erozyjno-korozyjnych w tabelach 1-3 podano według pracy [10] typowe charakte-rystyki wody w obiegu wtórnym, typowe warunki przepływu medium i materiały stosowane w zespołach rozpatrywanych układów energo-bloków nr 1 i nr 2 elektrowni Loviisa.

Tabela 1

Ja	kość	kondensatu	i wody	zasilającej	we	energoblokach	Loviisa	1	i.	2
----	------	------------	--------	-------------	----	---------------	---------	---	----	---

Wskaźnik		Przewodność	Zawartość ppm			
	рН	[uS/om]				
Medium		[μο/οπ]	Cl	Na ⁺	O ₂	
Kondensat	~7	< 0,1	< 0,05	< 0,005	~30-40	
Woda zasilająca	~7	< 0,1	< 0,05	< 0,005	< 1	

Tabela 2

Typowe warunki przepływu (100%) w głównych układach wtórnych

Przewód, składnik Parametr	Para w prze- wodzie głównym	Konden- sat w przewo- dzie głównym	Woda zasila- jąca	Dysze w części wysokopręż- nej turbiny	Drenaże w części wysokopręż- nej turbiny	Drenaże w części niskopręż- nej turbiny
Szybkość przepływu, m/s	≤ 40	1-2,5	1,1-3,9	2,6-3,3	≤ 1	≤ 1
Ciśnienie, MPa	4,4	1-2,4	0,7-7,5	1,3-2,8	1,2-4,1	0,05-0,55
Tempera- tura, °C	225	28-150	164-226	192-230	170-252	50-150

Oprócz elementów łączących, jeszcze szereg innych elementów obiegu wtórnego energobloków WWER jest wrażliwych na uszkodzenia erozyjno-korozyjne, w tym głównie elementy układów, przez które przepływa wilgotna para. Jednak problem erozyjno-korozyjnego niszczenia dotyczy również materiałów, które podlegają oddziaływaniu medium jednofazowego, tzn. wody zasilającej, kondensatu głównego układu i wody w układach drenowych.

Tabela 3

Układ / składnik	Materiały
Przewody: parowy główny, wody zasilającej, skraplacza główny, upustu pary	Stal węglowa (niektóre łączniki wykonano ze stali nierdzewnej lub niskostopowej)
Rurki skraplaczy pary	Tytan, stal wysokostopowa odporna na korozję
Rurki przegrzewaczy niskiego ciśnienia	Stal nierdzewna
Rurki przegrzewaczy wysokiego ciśnienia	Stal węglowa lub nierdzewna
Rurki wytwornicy pary	Stal nierdzewna

Materiały elementów układów obiegu wtórnego

W celu zwalczania powyższego zjawiska najczęściej dokonywana jest wymiana części elementów lub całości układów na materiały o wysokiej odporności na niszczenie erozyjno-korozyjne. Dla przykładu w elektrowni Loviisa do tego celu została zastosowana stal gatunku 13CrMo44 (typu 13HM) lub elementy zostały wykonane ze stali węglowej, na którą została napawana warstwa materiału austenitycznego, posiadającego niską skłonność do niszczenia w warunkach pracy [10]. Również do wymiany uszkodzonych elementów zostały użyte kołnierzowe elementy wykonane ze stali zawierających 0,05–0,16% Cr; 0– 0,06% Mo; 0,06–0,23% Cu, a na przejściowe pierścienie poz. 4 (rys. 2), została zastosowana stal zawierająca 0,13–0,16% Cr i 0,18–0,20% Cu. W innych przypadkach dokonano zmian konstrukcyjnych w celu ułatwienia warunków przepływu medium i takie rozwiązania okazały się dość skuteczne.

Podobne środki zaradcze zostały zastosowane do zwalczania erozyjno-korozyjnego zużycia elementów rurowych w szeregu elektrowni jądrowych w Szwecji. Było to: [10]:

- w warunkach największej intensywności zużycia została dokonana zamiana stali węglowej na stal nierdzewną, a dla elementów o dużych gabarytach zalecono używać stale z niedużą zawartością chromu,
- dla elementów o dużych gabarytach zostało zastosowane natryskiwanie płomieniowe na powierzchni wewnętrznej stalą nierdzewną, a metoda ta okazała się sprawdzona w elementach eksploatowanych przez 12 lat.

Wymienione środki zaradcze są w większym stopniu niezawodne w eksploatacji, niż stosowanie stali węglowych z jednoczesną modyfikacją korekcji nośnika ciepła (para/woda). Szybkość przepływu nośnika ciepła w układach urządzeń jądrowych ma wpływ nie tylko na występowanie erozyjno-korozyjnego niszczenia wyżej wymienionych elementów, lecz i na degradację materiałów spowodowaną innymi rodzajami korozji w różnych układach. Na przykład zostało ustalone, że wpływ prędkości przepływu medium w decydującym stopniu oddziałuje na zapoczątkowanie i rozwój procesu pękania korozyjnego sensybilizowanej stali 304 [12, 13]. Dotyczy to głównie połączeń spawanych przewodów rurowych reaktorów BWR wykonanych z tej stali w przypadkach, gdy materiał w strefie ciepła był sensybilizowany.

W zakresie badanych szybkości przepływu od 0 do 60 cm/s napowietrzanych medium w postaci wody czystej i 0,01 N roztworze Na₂SO₄ o odczynie kwaśnym (pH_{25°C} = 3,62) i odczynie alkalicznym (pH_{25°C} = 12) w temperaturze 250 °C zostało ustalone, że:

- odporność sensybilizowanej stali 304 na pękanie korozyjne zwiększa się ze zwiększeniem szybkości przepływu wody i roztworu o odczynie kwaśnym,
- skłonność do pękania tej stali w roztworze o odczynie alkalicznym nie zależy od prędkości przepływu medium.

Określony wpływ wynikający z szybkości przepływu medium jest skutkiem zachodzących procesów elektrochemicznych decydujących o "jakości" ochronnych warstewek tlenkowych, powstających na powierzchni stali. Oznacza to, że w warunkach zastoju wody zachodzi zmniejszenie wartości jej pH_T i przejście powierzchni stali w stan aktywnopasywny, w którym to w strefach struktury zubożonej w chrom zachodzi inicjowanie pęknięć korozyjnych przy odpowiednim poziomie naprężeń rozciągających. W tym przypadku ujawnia się właśnie proces określany przez badaczy Stanów Zjednoczonych jako "stress-assisted corrosion". Natomiast w środowisku alkalicznym odporność na pękanie korozyjne sensybilizowanej stali 304 nie zależy od szybkości przepływu medium.

Porównano, czasy do wystąpienia pękania próbek podczas badań z małą prędkością odkształcania (1,1 · 10⁻⁶s⁻¹), rozkład ten wygląda jak to podano w tabeli 4.

Tabela 4

Środowisko badawcze	Czas do pękania przy różnych szybkościach medium, [h]				
[250°C]	quasi-zastoju (8,7 · 10 ⁻² cm/s)	40 cm/s			
Woda czysta	30,1	38,2			
Roztwór Na ₂ SO ₄ z pH _{25°C} = 3,62	27,0	32,9			
Roztwór Na ₂ SO ₄ z pH _{25°C} = 12	22,3	22,0			

Wyniki badań próbek z sensybilizowanej stali 304 [13]

Na podstawie ustalonych spostrzeżeń opisanych w pracach [12, 13] można sugerować, że w przypadku przepływu wody o wysokiej temperaturze z neutralnym lub obniżonym pH_T w warunkach wyższych szybkości przepływu nośnika ciepła, który stanowi woda w reaktorach typu BWR, stal sensybilizowana w znacznie mniejszym stopniu będzie podlegać pękaniu korozyjnemu.

Literatura

- [1] Tubielewicz K., Melechow R., Złoto T.: Cracking of austenitic stainless steel in high temperature water with molybdenum disulfide. Prace Zespołu Obróbki Powierzchniowej pod red. K Tubielewicza "Technologia maszyn i metrologia warstwy wierzchniej". WSP, Częstochowa 1998, 77-99.
- [2] Melekhow R., Tubielevich K., Krucan A.: Influence of molibdenum disulfide on SCC of 08Kh18N10T steel in steam generation of NPP. Materials and Corrosion 2000, 51, 1-10.
- [3] Melechow R., Tubielewicz K.: Materiały stosowane w energetyce jądrowej. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, 229.
- [4] Hennike H.: The Steam Generator Replacement Comes of Age. Nuclear Engineering International 1991, July, 23-26.
- [5] Welty C.S., Blomgren J.C.: Steam Generator Issues. Proc. of the Fouth Int. Symp. on Environm. Degr. Mat. in Nuclear Power Systems – Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA, Houston), 1990, 1-27 ÷ 1-36.
- [6] Working material "IAEA Extrabudgetary Programe on the Safety of WWER NPPs" (Report of the Consultants Meeting on Steam Generator Collector Integrity of WWER-1000 Reactors held in Vienna, Austria, 17 to 21 May 1993), IAEA, 1993, 246.
- [7] Paine J.P.N., Pathania R.S., Shoemaker C.E.: Effect of Caustic Environment on Integranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600. Proc. Of the Third Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors (30 Aug. – 3 Sept. 1987, Traverse City, Michigan, USA), 1988, 419-427.
- [8] Danko J.C.: Corrosion in the Nuclear Power Industry. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion ASM International Material Park 1987, pp. 927-959.
- [9] Berge Ph., de Keroulas F.: The Present Situation Regarding Environmental Degradation of Components in Pressurized Water Reactors. Proc. of the Fourth Int. Symp. on Environmental Degradation of
Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA, Houston) 1989, pp. 1-11 ÷ 1-26.

- [10] Korhonen R., Hietanen O.: Erosion Corrosion of Parallel Feed Water Disharge Lines at the Loviisa VVER 440. Work. Mat. "Eros. and Cor. of NPP's Materials" (Proc. of Spec. Meet., 19-22 Sept. 1994, Kiev, Ukraine), Vienna, Austria, 1994, 11p.
- [11] Tavast J.: Remedies Against Erosion Corrosion Practical Experiences. Proc. of the Fourth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA, Houston) 1989.
- [12] Shim S.H., Szklarska-Smialowska Z.: Effect of Fluid Flow on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel. Corrosion 1987, No. 5, 280-286.
- [13] Shim S.H., Szklarska-Smialowska Z.: Effect of Fluid Flow on the Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel in Pure Water and 0,01N Na₂SO₄ Solutions Differing in pH. Corrosion 1987, No. 5, 286-290.
- [14] Tubielewicz K.: Energetyka jądrowa ograniczenia materiałowe. Zeszyty naukowe Uniwersytetu Opolskiego. Nauki Techniczne nr 25, Opole 2008, s. 145-150.

3. PĘKANIE KOROZYJNE KOLEKTORÓW WYTWORNIC PARY I ELEMENTÓW ŁĄCZĄCYCH ENERGOBLOKÓW ELEKTROWNI JĄDROWYCH

Krzysztof Tubielewicz, Rościsław Melechow, Andrzej Zaborski

W szeregu opracowaniach naukowych z zakresu degradacji materiałów energobloków z reaktorami typu PWR i BWR elektrowni jądrowych zostały przeanalizowane przyczyny degradacji materiałów elementów konstrukcyjnych, jak również ich uszkodzenia na skutek procesów mechanicznych, temperaturowych, korozyjnych, erozyjnych i in. [1-14]. Niniejszy rozdział monografii rozpatruje szczególne przypadki uszkodzeń elementów wytwornic pary energobloków PWR, a właściwie kolektorów energobloków typu WWER i elementów łączących – śrub w połączeniach kołnierzowych. W pracy [2] dokładnie zostały przedstawione wyniki badań przyczyn i mechanizmu powstawania pęknięć transkrystalicznych od otworów gwintowanych w kołnierzu kolektora wytwornicy pary energobloku WWER-440 w Równeńskiej Elektrowni Jądrowej.

Bez względu na to, że tak poważne przypadki występują w energetyce jądrowej bardzo rzadko ten problem jest traktowany serio, ponieważ stwarza szereg technicznych zagadnień, wywołuje wysokie straty ekonomiczne i stwarza ekologiczne niebezpieczeństwo. Dlatego ważnym jest rozszerzenie wiedzy z doświadczeń praktycznych, jak również badań laboratoryjnych dotyczących degradacji materiałów wytwornic pary, uszkodzeń elementów tych zespołów i środków zaradczych podejmowanych w celu zapobiegania w przemyśle uszkodzeń tego rodzaju.

Bardzo niebezpieczne warunki ze względu na powstanie pęknięć korozyjnych istnieją w strefach okresowej zmiany poziomu wody i okresowego jej wyparowywania na powierzchni niektórych elementów wytwornic pary energobloków WWER typu PWR. Z tego powodu ulegały pękaniu korozyjnemu kolektory wytwornic pary energobloków WWER-440 wykonanych ze stali 08H18N10T (odpowiednik polski – 1H18N10T), w strefie przenikania wody przez nieszczelności w korytach osłaniających, a powyżej tych osłon pękanie zachodziło na skutek okresowego natryskiwania wody na zewnętrzne powierzchnie kolektorów (rys. 1 do 3).

W celu zabezpieczenia kolektorów przed niszczeniem ich powierzchnie w strefie linii wodnej poddano napawaniu wysokoniklowym, austenitycznym stopem, bardzo odpornym na pękanie korozyjne. Jak już zostało wyżej wspomniane, pionowe wytwornice pary z rurkami w kształcie odwróconej litery U firm Westinhouse i Combustion Engineering nie okazały się niezawodne w dostatecznym stopniu.

pracy przedstawiono podstawowe konstrukcie obiegów pierwotnego i wtórnego pod względem degradacji materiałów ich elementów. W dalszej części zostaną wyróżnione przypadki najbardziej charakterystyczne i niebezpieczne. Dlatego analiza stosowanych materiałów została skoncentrowana na elementach reaktorów, wytwornic pary i na rurociagach petli obiegu pierwotnego i innych charakterystycznych elementach tych układów. Materiały te podlegają niszczeniu podczas długoletniej eksploatacji na skutek oddziaływania ciśnienia medium, wysokich temperatur i korozyjno-aktywnych środowisk, tzn. wody i pary wodnej. Nie rozpatrywano dokładnie problemu niszczenia materiałów metalowych w wyniku ich napromieniowania jądrowego. Problem ten został omówiony fragmentarycznie, głównie jako uzupełnienie danych dotyczących degradacji stosowanych materiałów. Bardziej szczegółowe dane na ten temat, a dotyczące stosowanych materiałów można znaleźć w pracach autorów [1-4].

Z szeregu charakterystyk procesu technologicznego elektrowni jądrowych można wyróżnić wysokie wymagania odnośnie jakości nośników ciepła jak to przykładowo podano w tabelach 8-9 dla obiegów pierwotnego i wtórnego energobloków z reaktorami WWER i dla ciągu wodno-parowego energobloków z reaktorami RBMK. Ten przykład może stanowić argument, że nawet w warunkach stosowania bardzo czystej wody (i pary), poddanej specjalnym obróbkom chemicznym w celu zmniejszenia jej korozyjnej aktywności nawet przy stosowaniu specjalnych materiałów o wysokiej odporności na korozję nie może zostać zagwarantowana całkowita niezawodność elementów energobloków elektrowni jądrowych. A to z kolei wymaga odpowiednio precyzyjnej kontroli degradacji odnośnie niszczenia materiałów szeregu elementów w ciągu pełnego okresu eksploatacji elektrowni i urządzeń jądrowych, (powstawanie pęknięć, zmiany w struktury materiału, jego własności mechanicznych itp.). Dlatego analiza i uogólnienie wiedzy oraz doświadczenia przemysłowego z tego zakresu uzyskanego w różnych ośrodkach światowych ma szczególnie istotne znaczenie.

nierz – pokrywa kolektorów wytwornic pary PG-440 i PG-1000 energobloków odpowiednio z reaktorami WWER-440 i WWER-1000 (rys. 4 i 5).





W rozpatrywanym połączeniu gwintowym poważny problem stanowi pękanie śrub dwustronnych wykonanych ze stopu HN35WT (0,12% C, 0,6% Si, 1-2% Mn, 14-16% Cr, 34-38% Ni, 2,8-3,5% W, 1,1-1,5% Ti, $R_m = 750$ MPa, $R_{0.2} = 400$ MPa, $R_{0.2}^{350^{\circ}C} = 350$ MPa, A = 15%). W energobloku WWER-440/213 nr 1 Równeńskiej Elektrowni Jądrowej w 1982 roku po dwóch latach eksploatacji zauważono międzykrystaliczne pękanie korozyjne szeregu śrub w ich środkowej części (rys. 5 i 6) powierzchni, na których (rys. 7) na skutek występowania okresowych przecieków od obiegu pierwotnego zwiększało się stężenie ługu (KOH) [7, 8].



Rys.4. Kolektor wytwornicy pary energobloku z reaktorem WWER-440

35

1 – kołnierz, 2 – korpus reaktora, 3 – pierścień przejściowy, 4 – króciec drenowy, 5 – rurka odpowietrznika, 6 – skobel mocujący



Rys.5. Schemat uszczelniania górnej części kolektora

1 – kolektor, 2 – wpust, 3 – kołnierz włazu, 4 – pokrywa kolektora, 5 – pokrywa włazu, 6 – rurka przecieków, 7 – rurka odpowietrznika



Rys.6. Schemat połączenia śrubowego kołnierza i pokrywy kolektora wytwornicy pary energobloku z reaktorem WWER-440

1 – śruba dwustronna, 2 – nakrętka, 3 – podkładki, 4 – pokrywa, 5 – pierścienie uszczelniające, 6 – kołnierz kolektora

Pomimo zaleceń instrukcji, nie zatrzymano reaktora po ujawnieniu określonej intensywności przecieków, nastąpiło rozerwanie szeregu śrub na większości kolektorów energobloku i automatyczne awaryjne zatrzymanie energobloku. Można powiedzieć, że to był jeden z pierwszych bardzo poważnych błędów organizacyjnych popełnionych przez techniczny personel elektrowni, który doprowadził do poważnych strat ekonomicznych, nie wywołując zagrożenia życia ludzkiego i zanieczyszczenia środowiska.

Na ogół uszkodzenia elementów łączących uważa się jako jedne z najniebezpieczniejszych. Tylko w 1983 r. Nuclear Regulatory Commission ujawniła 44 uszkodzenia tego rodzaju w elektrowniach jądrowych, z których to 19 przypadkach zostało wywołanych pękaniem korozyjnym i doprowadziło do przecieków w połączeniach uszczelniających.

W wyżej przytoczonym przykładzie śruby M48 wykonane zostały ze stali HN35WT, których to w każdym z dwunastu kolektorów (6 wytwornic, tabela 1) jest po dwadzieścia, według instrukcji eksploatacyjnej zostały obciążone (według obliczeń) powyżej granicy ich podatności w temperaturze 300°C. To znaczy, że materiał w strefie występowania pęknięć korozyjnych doznał mikroodkształceń plastycznych. Ponadto w szeregu śrubach, również i w innych elektrowniach na powierzchniach gwintów ujawniono mikropęknięcia o charakterze międzykrystalicznym, które zostały wywołane na skutek występowania okresowych bardzo wysokich naprężeń (rys. 8a), jak i odkształceń powstałych prawdopodobnie podczas obróbki skrawaniem zarysu gwintu. Można również zauważyć, że mikropęknięcia powstają nie tylko przy oddziaływaniu naprężeń rozciągających, ale również i ściskających, jak to zostało stwierdzone w niektórych badaniach różnych układów materiał metalicznyśrodowisko. Jednak w przypadku drugim nie zachodzi propagacja pęknięć i nie przekształcają się one we wżery, lecz pozostają w postaci siatki powierzchniowych mikropęknięć.

Problem uszkodzeń elementów łączących występuje również i w innych układach urządzeń energetycznych. Głównie dotyczy to śrub jedno- lub dwustronnych wykonanych ze stali niskostopowych o wysokiej wytrzymałości stosowanych dla połączeń różnych elementów PWR, głównie układów pomocniczych – różnego rodzaju zaworów, pomp układów chłodzenia itp. i są to przeważnie połączenia kołnierzowe.

Tabela 1

37

Parametr	Rodzaj energobloku				
Faranieti	WWER-440	WWER-1000			
Średnica wewnętrzna, mm	3210	4000			
Grubość ścianki, mm	130	145			
Długość, mm	11500	14500			
llość rurek, szt.	5536	15648			
Średnica zewnętrzna rurek i grubość ścianki, mm	16 x 1,4	12 x 1,2			
Długość pojedynczej rurki, mm	9000	8500			
Średnica zewnętrzna kolektorów nośnika ciepła w strefie zawalcowywania rurek, mm	1072	1170			
Średnica wewnętrzna kolektorów nośnika ciepła w strefie zawalcowywania rurek, mm	800	834			
Średnica wewnętrzna kolektora pary, mm	500	850			
Temperatura wody doprowadzanej, °C	301	322			
Ciśnienie wody doprowadzanej, MPa	12,3	15,7			
Temperatura pary wytworzonej, °C	258,9	278,5			
Ciśnienie pary wytworzonej, MPa	4,6	6,48			

Wymiary, parametry wody i pary wytwornic pary i kolektorów energobloków z reaktorami typu WWER

Pierwsze uszkodzenia korozyjne wymienionych elementów zostały zaobserwowane w energetyce jądrowej Stanów Zjednoczonych już w 1968 roku [10]. Stwierdzono wówczas, że prędkość korozji może być bardzo intensywna i może dochodzić nawet do 25,4 mm/rok, co może powodować prawie całkowite niszczenie elementu w bardzo krótkim czasie (rys. 9). Ten rodzaj niszczenia elementów łączących występuje nawet przy niezbyt dużych przeciekach dochodzących do 0,2 l/min roboczego środowiska przez pierścienie uszczelniające połączenia kołnierzowego, które bardzo intensywnie oddziaływuje na powierzchnię śruby.



Rys.7. Model tzw. powłok fotoelastycznych określający rozkład naprężeń w elementach połączenia gwintowanego



Rys.8. Powierzchnia złomu śruby M48 ze stali HN35WT łącząca pokrywę z kołnierzem wytwornicy pary PG-440 (a) i fragment części gwintowanej w górnym połączeniu śruby tzn. w miejscu usytuowania nakrętki (b)

Najskuteczniejszym sposobem zwalczania wymienionych uszkodzeń jest wymiana materiału elementów na stale nierdzewne typu 304 (0,08% C; 1% Si; 2% Mn; 18-20% Cr; 8-10,5% Ni, odpowiednik polski 0H18N9) lub 410 (0,15% C; 1% Si; 1% Mn; 11,5-13,5% Cr; Ni≤0,5%, odpowiednik polski 1H13), albo wykonane ze stopu Inconel 718 (0,03-0,05% C; Ni > 52%; 17,5-18% Cr; 18-19Fe; 0,1-0,2% Cu; 0,2-0,9% Co; 3% Mo; 1% Ti; 5% (Nb+Ta); 0,5% Al.; 0,15% Mn; 0,3% Si). W niektórych krajach wschodnich do tego celu stosowane są stale wymienione w tabeli 2. Oprócz wysokiej odporności tych materiałów na korozję powierzchniową, większość z nich nie ulega pękaniu korozyjnemu, kruchości wodorowej i korozji międzykrystalicznej.



Rys.9. Śruba połączenia układu pompy chłodzenia reaktora typu PWR zniszczona na skutek korozji przy oddziaływaniu wody zawierającej bor [10]

Tabela 2

39

Skład chemiczny stali odpornych na korozję stosowanych w energetyce jądrowej Rosji

Gatunek				Zawarto	ść skła	adnikć	. %		
według normy GOST	Struktura	C _{max}	Simax	Mn _{max}	Cr	Ni	w	Ti	Inne
10H11N20T3R		0,1	1	1	10- 12,5	18- 21	-	2,6- 3,2	Al ≤ 0,8; B = 0,008- 0,02
HN35WT	Austeni-	0,12	0,6	1-2	14- 16	34- 38	2,8- 3,5	1,1- 1,5	-
HN35WTJ	tyczna	0,08	0,6	0,6	14- 16	33- 37	2,8- 3,5	2,4- 3,2	AI = 0,7- 1,4; B ≤ 0,02
HN46B ¹⁾		0,06	0,5	0,8	19- 21	44- 48	-	-	Nb = 0,8-1,2
20H13	Marten-	0,16-0,25	0,8	0,8	12- 14	-	-	-	-
30H13	zytyczna	0,26-0,35	0,8	0,8	12- 14	-	-	-	-
14H17N2	Marten- zytyczno- ferrytyczna	0,11-0,17	0,8	0,8	16- 18	1,5- 2,5	-	-	-
08H13	Ferry- tyczna	0,08	0,8	0,8	12- 14	-	-	-	-
Zawartość siarki we wszystkich stalach austenitycznych osiąga 0,02%, a w martenzy- tycznych – 0,025%; fosforu – 0,03% jedynie w stali 10H11N20T3R – 0,035% i w stali HN46B – 0,025%.									

¹⁾ Skład chemiczny stali – według wymagań technicznych (TU).

Jednak nawet wysokostopowe materiały w warunkach szczególnie agresywnych ulegają pękaniu korozyjnemu, jak to zostało ujawnione w trzech pompach o mocy każdego z silników 6714 kW głównych pętli obiegu pierwotnego PWR Maine Yankee (rys. 10) [11]. Śruby (4 na rys. 10b) wykonane ze stali austenitycznej utwardzającej się dyspersyjnie A286 (0,08% C, 2% Mn, 1% Si, 12-15% Cr, 25-27% Ni, 1-1,5% Mo, 1,55-2% Ti, 0,5% Cu, 0,35% Al, 0,1-0,5% V, Fe - reszta; R_m = 895 MPa, R_{0,2} = 585 MPa, A = 15%) ulegają międzykrystalicznemu pękaniu korozyjnemu lub, jak to przypuszczają autorzy pracy [11], zmęczeniu korozyjnemu w pobliżu miejsca promieniowego ich przejścia do łba.

W celu zwalczania pękania śrub materiał ich został wymieniony na stop Inconel X-750 (0,08% C; Ni \geq 70%; 14-17% Cr; 5-9% Fe; Cu \leq 0,5%; Co \leq 0,2%; 4% Mo; 2,5% Ti; 1% (Nb + Ta); 1% Al; Mn \leq 1%; Si \leq 0,5%), a promień przejścia został wykonany jako eliptyczny, na skutek czego koncentracja naprężeń w tym przejściu nie przekraczała 345 MPa.

Również obciążenie wstępne utrzymywało się w zakresie od 165 do 179 MPa, tzn. było istotnie niższe od progowego naprężenia i dość niskie aby wywołać zmęczenie korozyjne. Ponadto w celu osiągnięcia wymaganych naprężeń wstępnych zostały ustalone dwa kołki (3 na rys. 10b).



Rys.10. Schemat pompy głównej cyrkulacyjnej obiegu pierwotnego jednostki Maine Yankee (a) (1 – obudowa, 2 – pokrywa, 3 – wał, 4 – uszczelka, 5 – śruba dwustronna, 6 – łożysko hydrostatyczne, 7 – deflektor, 8 – korpus, 9 – pierścieniowe kompensatory zużycia, 10 – czop, 11– włot wody), b) wirnik z wałem (1 – wał, 2 – wirnik, 3 – kołek, 4 – śruba)

W jak bardzo złożonych warunkach pracy znajdują się materiały w urządzeniach energetycznych, co w znacznym stopniu uniemożliwia prawidłowy dobór materiału dla wykonania poszczególnego elementu lub prawidłowe rozwiązanie konstrukcyjne zespołów bądź tylko poszczególnych elementów konstrukcji, może świadczyć przykład dotyczący zamiany stali austenitycznej typu 18-10 korpusów kolektorów wytwornic pary PGW-1000 energobloków WWER-1000 (rys. 11) [8, 12-14].

W tym przypadku poza błędem konstrukcyjnym nie została uwzględniona możliwość odchyłek w parametrach roboczych środowiska (zarówno pH_T, jak również i potencjału elektrodowego), a także zmiany stanu naprężeniowego materiału oraz charakterystyk medium w miejscach połączenia rurek między powierzchnią wymienników ciepła, a korpusem kolektora. Chodzi tu o próbę wykonania korpusów kolektorów wytwornic pary PGW-1000 (rys. 11) ze stali perlitycznej gatunku 10GN2MFA (tabela 3) z wewnętrzną powierzchnią platerowaną metodą napawania dwuwarstwowego.

Tabela 3

Skład chemiczny, %										
<u> </u>	Si	Mn	Cr	Ni		Мо	V	Cu	S	Ρ
0,08-0,37	0,17-0,37	0,08-1,1	< 0,3	1,8-2	,3 0	,4-0,7	0,03-0,07	/< 0,3	< 0,02	< 0,02
		Ĩ	Własnoś	ci med	chani	iczne				
	w temper	aturze 250	°C			W	temperat	urze 3	50°C	
R _m	R _{0,2}	A	Z		R _m	R	02	A		Ζ
MPa %				MPa %						
550	350	16	55		500	3	00	14		50

Skład chemiczny i własności mechaniczne stali 10GN2MFA

Wewnętrzną warstwą jest w tym przypadku stal 07H25N13, a zewnętrzną stanowi stal 04H20N10G2B (rys. 12) [8, 12-14]. Przy tym grubość ścianki kolektora razem z warstwą napawaną została zwiększona do 171 mm w porównaniu z przyjętą wcześniej (rys. 12) [8, 13].

Pęknięcia inicjowane od zewnętrznej powierzchni kolektorów wytwornic pary zostały stwierdzone w latach 1986–1991 w 24 z 76 eksploatowanych wytwornic pary i znajdowały się głównie w wyjściowych tzw. "chłodnych" kolektorach, których robocza temperatura osiągała 280-290°C. Na skutek tego już 01.12.1991 r. z eksploatacji zostały wyłączone 33 wytwornice pary z powodu przecieków wody z obiegu pierwotnego do wtórnego. Przecieki w rozpatrywanych przypadkach osiągały zwykle wartości 5-10 l/h, chociaż np. w energobloku nr 1 Bałakowskiej Elektrowni dochodziły one do 20 l/h, a podobną ich wielkość stwierdzono w elektrowniach: Nowoworoneżskiej, Zaporoskiej i Piwdenno-Ukraińskiej.





Rys.11. Przekrój wzdłużny (a) i poprzeczny (b) wytwornicy pary PGW-1000

1 – korpus, 2 – wiązka rurek, 3 – króciec wskaźnika poziomu wody, 4 właz, 5 – żaluzjowy separator, 6 – rury odprowadzania pary, 7 - kolektor pary suchej, 8 - króciec do pomiaru przeciekania od obiegu wtórnego, 9 - króciec odpowietrznika obiegu wtórnego, 10 - króciec do pomiaru przecieków od obiegu pierwotnego, 11 - króciec odpowietrznika obiegu pierwotnego, 12 kolektory rozprowadzania wody zasilającej, 13 - króciec do okresowego odmulania, 14 - króciec odmulania bieżącego, 15 - króciec drenowania, 16 - kolektor weiściowy nośnika ciepła, 17 - przewód rozprowadzania wody zasilającej, 18 osłona parowa, 19 - rury do odpły-

wu wilgoci oddzielonej od pary, 20 – zanurzona osłona dziurkowana, 21 – kolektor wyjściowy nośnika ciepła, 22 – króciec do wprowadzania czujników przyrządów kontrolno-pomiarowych



Rys.12. Schemat zamocowania rurek w korpusie kolektora PGW-1000 ze stali 10GN2MFA

1 – warstwa ze stali 04H20N10G2B, 2 – warstwa wewnętrzna ze stali 07H25N13, 3 – stal 10GN2MFA [8]

Tylko w pojedynczych przypadkach pękaniu ulegały również kolektory wejściowe, tzw. "gorące", których robocza temperatura wynosiła 320°C, a w 24 rozpatrywanych przypadkach "gorących" kolektorów były tylko 2, które uległy awarii. Średni okres eksploatacji wytwornic pary do uszkodzenia kolektorów nawet tej samej elektrowni jądrowej wahał sie od 1 do 8 lat. Pekniecia korozyjne powstawały najczęściej między otworami w ściankach kolektorów w strefach spiętrzenia naprężeń, a głównie w strefach tzw. klina nieperforowanego (rys. 13 i 14). W strefie zapoczątkowania pęknięć charakter ich był tzw. mieszany, natomiast pęknięcia magistralne były propagowane jedynie jako transkrystaliczne. Największa zaobserwowana szczelina od powierzchni zewnętrznej kolektora osiągała długości do około 1000 mm, natomiast od powierzchni wewnętrznej, tzn. w materiale warstwy platerowanej zostały one zauważone jedynie w nielicznych przypadkach i występowały w postaci drobnych peknieć o długości 10-15 mm, a ich propagacja następowała przeważnie przez 2-3 złączki sąsiadujących ze sobą otworów (rys. 12 do 14).



Rys.13. Schemat miejsc powstawania pęknięć w kolektorach wytwornic pary PGW-1000 od strony obiegu wtórnego: A – tzw. arterialne, B – tzw. planetarne, C – tzw. satelitarne [8]



Rys.14. Uogólniony schemat rozkładu pęknięć w kolektorach wytwornicy pary PGW-1000

O – miejsca bez pęknięć; ● ● ⊗ – występowanie pęknięć
w elektrowniach: ● – Piwdenno – Ukrainska, ● – Zaporożska,
⊗ – Biełojarska, ● Nowoworoneżeska [6, 8]

Pęknięcia materiału platerowanej warstwy zawsze wykazywały w strukturze złomu charakter plastyczny. W niektórych przypadkach ulegały zniszczeniu również rurki powierzchni wymiany ciepła. Rozwalcowywanie rurek^{*)} wykonanych ze stali 08H18N10T o wymiarach ф 16 x 1,4 mm zostało przeprowadzone metodą wybuchową z przejściową warstewką wodną, a od wewnętrznej powierzchni kolektora rurki zostały przypawane do warstwy platerowanej metodą TIG. Należy przypomnieć, że metoda ta została zastosowana również przy mocowaniu rurek w korpusach kolektorów wykonanych ze stali 08H18N10T wytwornic pary energobloków WWER-440. W okresie długoletniej eksploatacji w ponad 60 tego rodzaju kolektorów nie zostały stwierdzone wyżej opisane lub podobne do nich uszkodzenia.

^{*)} Według danych [8] ilość rurek φ 16 x 1,4 mm wynosiła 11000, natomiast w poradniku [13] podano ich liczbę przy konstrukcji z kolektorami nie platerowanymi – 14500, a wymiary φ 12 x 1,2 mm.

Należy podkreślić jednak, że dotychczas nie został jednoznacznie wyjaśniony mechanizm powstawania pęknięć w kolektorach wykonanych ze stali 10GN2MFA, chociaż pod tym względem w różnych jednostkach badawczych przeprowadzono już ponad 130 badań. Problem ten okazał się skomplikowany między innymi w wyniku przyjęcia niedokładnych, danych wyjściowych odnośnie warunków eksploatacyjnych, w których powstawały pęknięcia. Mimo to, biorąc pod uwagę analizy obecnych danych można stwierdzić, że:

- zapoczątkowanie pęknięć korozyjnych zachodziło głównie w tzw. kolektorach "chłodnych", w których temperatura wypływu wody obiegu pierwotnego, nie przekraczała 290°C, jedynie w dwóch przypadkach zostało ono stwierdzone w kolektorach tzw. "gorących", tj. wlotowych (320°C),
- pękanie zachodziło w pobliżu tzw. V podobnego klina strefy perforowanej, jak również strefy nieperforowanej (rys. 14), tzn. w miejscach powstawania w warstwach przypowierzchniowych najwyższych naprężeń rozciągających (błąd konstrukcyjny), które to według przeprowadzonych obliczeń przekraczały nawet granicę plastyczności stali,
- uszkodzeniu ulegały kolektory w warunkach okresowych odchyłek wartości pH wody obiegu wtórnego (w niektórych energoblokach zostało zarejestrowane krótkotrwałe wahanie tej wartości w zakresie 4÷11),
- w szeregu przypadkach stwierdzono poważne odchyłki przewodności elektrycznej i twardości wody, a w wielu uszkodzonych energoblokach zaobserwowano znaczne przekroczenie dopuszczalnej zawartości jonów chloru np. w sześciu energoblokach elektrowni jądrowych: Piwdenno-Ukraińskiej (nr 1 i nr 2), Nowoworoneskiej (nr 5), Zaporoskiej (nr 1), Kalinińskiej (nr 1) i Bałakowskiej (nr 1), maksymalne zarejestrowane wartości osiągały odpowiednio: 60, 16, 11, 2,5 i 1,5 (mg/kg), podczas gdy według norm jakości wody obiegu wtórnego reaktorów WWER-1000 (tabela 4) nie mogą one przekraczać 0,5 mg/kg,
- na skutek wiercenia otworów w stali 10GN2MFA może powstawać umocniona warstwa wierzchnia do głębokości 0,15-0,20 mm ze stopniem zgniotu dochodzącym nawet do 70-80%, a w szeregu otworach po tym zabiegu zostały stwierdzone mikropęknięcia; natomiast na skutek rozwalcowywania rurek przy ich łączeniu z korpusem w warstwie wierzchniej otworów stopień zgniotu według różnych danych literaturowych nie przekraczał 1-10%,
- stwierdzono istotne zwiększenie gęstości prądu kontaktowego, występujące w szczelinach między stalą 08H18N10T (materiał rurek), a stalą 10GN2MFA (materiał korpusu kolektora), na skutek czego

potencjał powierzchni korpusu kolektora może osiągać wartość potencjału sprzyjającego tworzeniu się uszkodzeń pitingowych występujących w warunkach eksploatacyjnych,

- zauważono, że w szczelinach obwodowych niedowalcowanych rurek kolektorów "gorących" zachodzi proces czopowania tych szczelin przez nagromadzenie się w nich magnetytu i osadów soli powstałej w procesie odparowywania wody,
- ujawniono skłonność stali 10GN2MFA do powolnego, deformacyjnego pękania korozyjnego w wodzie demineralizowanej w temperaturze 230–290°C przy prędkości odkształcania 10⁻⁶ ÷ 10⁻⁷s⁻¹,
- stwierdzono, że na skutek absorpcji wodoru w istotny sposób zmniejsza się plastyczność i ciągliwość stali 10GN2MFA, lecz nie podano wyczerpujących danych o metodyce przeprowadzania tych badań; tylko w jednym opracowaniu zauważono, że w materiale uszkodzonych kolektorów nie została wykryta zwiększona zawartość wodoru szczątkowego w porównaniu ze stalą nie podlegającą procesowi eksploatacji.

Tabela 4

		0
Wskaźnik, zawartość	Według GOST 34 - 37769	Według UkrSepro-37769
Wartość pH	7	7
Chlorki, µg/kg	≤ 500	≤ 150
Tlen, μg/kg	≤ 10	≤ 10
Jony sodu, µg/kg	≤ 1000	≤ 300

Normy jakości nośnika ciepła obiegu wtórnego reaktorów WWER

Najszersze informacje na temat przyczyn powstawania pęknięć w wymienionych elementach podane zostały w pracach J.I. Zwiezdina, E.I. Mamajewa i I.L. Harina. Według wymienionych badaczy w temperaturze 290°C charakter zniszczenia stali 10GN2MFA zmienia się od ciągliwego do kruchego, wówczas gdy koncentracja tlenu w wodzie obiegu wtórnego znajduje się w zakresie $1,5 < (O_2 \text{ kryt.}) < 1,8 \text{ mg/kg}$, a w temperaturze 250°C - $0,5 < (O_2 \text{ kryt.}) < 0,9 \text{ mg/kg}$ (według norm podanych w tabeli 4 stężenie to powinno być mniejsze od 0,01 mg/kg).

Bardzo ważnym, a może nawet "kluczem" do wyjaśnienia mechanizmu powstawania pęknięć w kolektorach WWER-1000 jest skłonność stali 10GN2MFA do pękania korozyjnego w wodzie w temperaturze 230–290°C przy odkształcaniu z prędkością 10⁻⁶ ÷ 10⁻⁷s⁻¹.

W praktyce eksploatacyjnej wytwornic pary energobloków z reaktorami WWER-440 o mocy 440 MW zostały ujawnione pęknięcia międzykrystaliczne zarówno na powierzchni gładkiej, jak również na powierzchniach gwintowanej części śrub dwustronnych M48 mocujących pokrywę do kołnierza kolektora wytwornicy pary (rys. 6, 8, 15). Wskutek tego powstaje zagrożenie rozerwania śrub, powodujące dostosowanie się wody z obiegu pierwotnego do obiegu wtórnego bloku energetycznego, jak to nastąpiło na przykład w 1982 r. w bloku nr 1 WWER-440/213 Riwnenskiej Elektrowni Jądrowej [1].

Materiałem śrub M48 jest stal austenityczna stal HN35WT utwardzana wydzieleniowo (0,12% C; 0,6 Si; 1-2 Mn; 14-16 Cr; 34-38 Ni; 2,8-3,5 W; 1,1-1,5 Ti; 0,02 \ge S; 0,03% \ge P; R_m = 750 MPa; R_{0,2} = 400-550 MPa; R_{0,2}^{350°C} = 350 MPa; A = 15%; Z = 25%; KCU = 60 J/cm²). Temperatura pary oddziaływującej na śrubę wynosi 259°C przy ciśnieniu 4,6 MPa. Pękanie zachodziło na skutek okresowych przecieków pary wodnej z obiegu pierwotnego przez pierścienie uszczelniające wskutek tzw. efektu membranowego, tzn. że na powierzchnię śrub dostawała się woda zawierająca kwas borowy i ług w postaci KOH. Bez względu na niskie stężenie KOH (pH do 10,2 podczas pracy przy parametrach nominalnych), na skutek kondensacji pary z obiegu pierwotnego na powierzchniach śrub stężenie nielotnego ługu znacznie wzrasta. Ponadto w wodzie reaktora zawsze są domieszki jonów chloru.



Rys.15. Obraz międzykrystalicznego pęknięcia materiału śruby z rysunków 6 i 8

Niektórzy autorzy na podstawie teoretycznych analiz i danych elektrochemicznych badań wnioskują, że zarówno w gorących roztworach ługów, jak również w wodzie z podwyższonym pH w temperaturze wysokiej w stalach i stopach zawierających nikiel mogą zostać zrealizowane warunki aktywno-pasywnego przejścia, co stanowi jedną z zasadniczych przyczyn powstawania pęknięć korozyjnych w obciążonym materiale siłami rozciągającymi [2-4].

Badania zostały przeprowadzone na próbkach z roboczą częścią ϕ 10x20 mm wykonanych ze stali HN35WT polerowanych do R_a = 0,25 µm, poddawanych polaryzacji potencjodynamicznej, tzn. ze zmianą potencjału elektrodowego z prędkością 0,8 i 2 mV/s za pomocą poten-

cjostatu P-5848 w roztworach NaOH z pH14 i 15 w temperaturze 98°C, jak również z dodatkiem 0,15% NaCI. Wstępnie próbki poddano aktywowaniu katodowemu przy potencjale –1,2 V przez 10 min. W celu imitacji środowiska zastojowego, jak również jego przepływu eksperymenty zostały przeprowadzone odpowiednio z mieszaniem lub bez mieszania roztworów za pośrednictwem zwykłego mieszalnika magnetycznego.

Aktywno-pasywne przejście przejawia się na krzywych polaryzacji anodowej powstawaniem jednego lub kilku maksimów na skutek lokalizowanego dwuetapowego rozpuszczania się składników stopu, jak to zostało stwierdzone we wcześniejszych badaniach wykonanych dla różnych stali [4-7].

Okazało się, że na krzywych polaryzacji anodowej i-E otrzymanej na próbkach aktywowanych wstępnie katodowo w roztworach z pH14 i pH15 zarówno z dodatkiem chlorku sodu (lokalnego depasywatora), jak i bez tego dodatku, bez jego mieszania wyróżnione są dwie maksymalne gęstości prądu (rys. 4 i 5). Dla stali HN35WT te maksima dość wyraźnie są ujawnione przy V_p = 2 mV/s i 0,8 mV/s w odróżnieniu od stali typu 18 z niższą zawartością niklu [4], dla której maksimum ujawniane tylko przy prędkości zmiany potencjału V_p = 2 mV/s (rys. 16, krzywe 1 i 3). Jednak maksima nie są obserwowane na krzywych i-E w przypadku mieszania roztworów, co w warunkach eksploatacyjnych odpowiada warunkom, gdy jest wyeliminowana możliwość powstawania strefy zastojowej (rys. 4, krzywe 2 i 5).



Rys.16. Krzywe polaryzacji anodowej stali HN35WT w roztworze NaOH z pH14 w temperaturze 98° C bez mieszania (1) i z mieszaniem (2) roztworu przy prędkości zmiany potencjału V_p = 2 mV/s i bez mieszania przy V_p = 0,8 mV/s (3) i w tym samym roztworze z dodatkiem 0,5% NaCl bez mieszania (4) i z mieszaniem (5) roztworu przy V_p = 2 mV/s

Dodatek do roztworu z pH14 chlorku sodu praktycznie nie wpływa na charakter krzywej polaryzacji anodowej. Natomiast w roztworze z pH15 obecność NaCl wywołuje wzrost tak pierwszego jak drugiego maksimum, tzn. intensyfikuje korozję lokalną w strefach aktywności. W roztworze z pH14 wysokość pierwszego maksimum jest większa niż drugiego, a w roztworze o większym stężeniu (pH15) zawierającym depolaryzator (chlorek sodu) wysokość drugiego maksimum jest prawie trzykrotnie większa niż pierwszego (rys. 16 i 17). W pierwszym przypadku maksimum odpowiadają potencjałom –0,75 V i –0,52V, a w drugim są one przesunięte do mniejszych wartości, co daje odpowiednio – 0,85 V i –0,62 V.



Rys.17. Krzywe polaryzacji anodowej stali HN35WT w roztworze NaOH z pH15 bez jego mieszania w temperaturze 98°C (1) i w tym samym roztworze z dodatkiem 0,5% NaCl (2)

Natomiast gdy prędkość zmiany potencjału została zmniejszona do 0,8 mV/s, pierwsze maksimum w ogóle nie wystąpiło we wszystkich roztworach i przyjętych warunkach badań (rys. 18).



Rys.18. Krzywe polaryzacji anodowej stali HN35WT w roztworze NaOH z pH15 w temperaturze 98°C z dodatkiem 0,5% NaCI przy prędkości zmiany potencjału 0,8 mV/s bez mieszania roztworu (1) i z jego mieszaniem (2)

We wszystkich przypadkach potencjały odpowiadające maksimum zgadzają się z wartościami potencjałów ustalonych podczas badań czystego niklu i stali z różną zawartością niklu i chromu [4]. Innymi słowy,

pierwsze i drugie maksimum odpowiada szczytom, tzw. niklowym i żelazowym (pierwszy i drugi etap procesu pasywacji). Wzrost drugiego maksimum w elektrolicie o wyższym stężeniu świadczy o większej intensywności rozpuszczania się niklu i żelaza podczas drugiego etapu pasywacji (wyjście do roztworu w postaci jonów HNiO₂ i HFeO₂), niż podczas pierwszego etapu (wyjście do roztworu jonów Fe²⁺ i Ni²⁺).

Na podstawie wyników badań mechanizm zapoczątkowania pęknięć korozyjnych w chromowo-niklowych stalach i stopach przy oddziaływaniu gorących środowisk aktywnych z wysokimi wartościami pH, jak również z dodatkiem jonów chloru [2-4], a także danych uzyskanych w tej pracy, można stwierdzić, że pękanie naprężeniowe śrub (prawie do naprężeń podatności stali HN35WT w temperaturze eksploatacji) w strefie kondensacji pary, przenikającej z obiegu pierwotnego energobloku WWER-440 zostało wywołane znacznym stężeniem na powierzchni śrub ługu w obecności jonów chloru.

Na skutek tego zostało zrealizowane aktywno-pasywne przejście, przy którym nastąpiło "przebicie" warstewki pasywującej i wystąpił proces międzykrystalicznego rozpuszczania się żelaza i niklu, co w ostatecznym wyniku doprowadziło do pękania korozyjnego śrub dwustronnych (rys. 6, 8, 15).

Literatura

- Melechow R., Tubielewicz K., Krucan A.: Influence of molibdenum disulfide on scc of 08Kh18NCOT steel in steam generator of NPP. Materials and Corrosion 2000, 51, 1-10.
- [2] Melechow R., Tubielewicz K.: Materiały stosowane w energetyce jądrowej. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2002, 229.
- [3] Danko J.C.: Corrosion in the Nuclear Power Industry. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion ASM International Material Park 1987, pp. 927-959.
- [4] Danko J.C.: Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue in Reactor Coolant Piping. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion. ASM International Material Park 1997, 233-265.
- [5] Korrozionnostojkije stali i spławy dla oborudowanija i truboprowodow AES. Pod red. R. K. Melechowa. Naukowa dumka, Kijew 1983, 144.
- [6] Azbukiw W.G., Gorynin W.I., Pawłow W.N.: Perspektiwnyje korrozionno-stojbije materiały dla oborudowanija i truboprowodow AES. CNII KM "Prometej", Sankt-Petersburg 1998, 118.

- [7] Melekhov R.K., Fridman M.A., Surian O.D.: Stress Corrosion Cracking of Steam Generator Components from 08X18H10T Steel. Working Material "Erosion and Corrosion of Nuclear Power Plant Materials" (Proc. Of a Specialists Meeting Organized by Intern. Atomic Energy Agency heldin Kiev, 19-22 Sept. 1994), Vienna, Austria, 1994, 18 p.
- [8] Working material "IAEA Extrabudgetary Programe on the Safety of WWER NPPs" (Report of the Consultants Meeting on Steam Generator Collector Integrity of WWER-1000 Reactors held in Vienna, Austria, 17-21 may 1993), IAEA, 1993, 246.
- [9] Report of Regional Workshop on Environmentally Assisted Cracking of NPP Austenitic Piping. Slavutych, Ukraine 1998.
- [10] Hall J.E.: Corrosion of Low Alloy Steel Fastener Materials Exposed to Borated Water. Proc. Of the Third Int. Symp. on Enr. Degr. Of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors (30 Aug.-3 Sept. 1987, Traverse City, Michigan, USA), 1988, 711-722.
- [11] Plante P.J., Mieding J.P.: Degradation of Reactor Coolant Pump Impeller-to-Shaft Bolting in a PWR. Proc. Of the Fourth Int. Symp. on Enr. Degr. Mat. In Nuclear Power Systems-Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA, Houston), 1990, 1-27÷1-36.
- [12] Gorynin I.M., Korzow G.P., Timofejew B.T. i inni: Obobszczenije opytka ekspłuatacji oteczestwiennych parogenieratorow PGW-440 i PGW-1000. Materiały 1-j Mieżdunar. nauczn.-prakt. kont. "Problemy materiałowiedienija pri izgotowłenij i ekspłuatacji oborudowanija AES" (June 1991, Leningrad), 1991, 136-147.
- [13] Twrdy M.: Mechniczeskije i technologiczeskije faktory obiespieczenija nadiożnosti i sroka służby parogenieratorow. Miery po obiespieczeniju biezaposnosti ich ekspluatacji. Seminar na temu "Metody ocenki i prodlienija resursa konstrukcjonnych materiałow oburodowanija AES s WWER" (24-26 najabria 1998, Kijew, Ukraina), 1999, 9s.
- [14] Tepłowyje i atomnyje elektriczeskije stancji. Sprawocznik pod red. W.A. Grigorijewa i W.N. Zorina. Energoizdat, Moskwa 1982, 624 s.
- [15] Tubielewicz K., Zaborski A.: Mechanizm uszkodzenia połączeń gwintowych kolektorach wytwornic pary. Technologia i automatyzacja montażu nr 2/2008, s. 44-49.
- [16] Tubielewicz K., Melechow R., Tubielewicz M.: Specyfika łączenia trwałego (spawanie) elementów ze stopów cyrkonu. Technologia i automatyzacja montażu nr 3/2006, s.47-50.

4. DEGRADACJA RUREK POWIERZCHNI WYMIANY CIEPŁA PARY REAKTORÓW TYPU WODNO-CIŚNIENIOWEGO

Rościsław Melechow, Krzysztof Tubielewicz, Marek Kęsy

Ponieważ ze wszystkich układów elektrowni jądrowych zainstalowanych poza reaktorem w najbardziej trudnych warunkach pracują układy rurowe wytwornic pary, należy w sposób możliwie precyzyjny rozpatrywać dobór materiałów do ich wykonania, parametry technologiczne produkcji rur i zespołów wytwornic pary, jak również procesy degradacji materiału i występowania uszkodzeń w okresie wieloletniej eksploatacji tych układów.

Specyfika pracy wytwornic pary energobloków z reaktorami PWR polega na tym, że niektóre strefy ich elementów jednocześnie są w kontakcie z nośnikami ciepła obiegu pierwotnego i wtórnego, a to znaczy, że elementy te są poddawane oddziaływaniu środowisk korozyjnych posiadających różne własności fizykochemiczne (tabele 1 i 2). Dlatego materiały stosowane na elementy wytwornic pary powinny odznaczać się dużą odpornością na oddziaływanie mediów z obu obiegów.

Podczas wstępnej kontroli rurek w zakładach produkcyjnych, jak również podczas ich wymiany muszą zostać wyeliminowane rurki z tzw. defektami produkcyjnymi, takimi jak: falistość wewnętrznej powierzchni, odchyłki wymiarowe, anomalie magnetyczne i inne wady ujęte w normach dotyczących tego rodzaju wyrobów. Wcześniejsze nieujawnienie tych defektów może spowodować lokalną degradację materiału rurek i stać się powodem inicjacji korozyjno-mechanicznych uszkodzeń. Ponadto uszkodzenia rurek podczas eksploatacji mogą być inicjowane, oprócz oddziaływania środowiska, na skutek lokalnych defektów powstałych podczas montażu układu rurowego wytwornic pary np. typu poziomego (rys. 1 i 2), z których najbardziej charakterystyczne to^{*}):

- lokalne zniekształcenia w postaci zmniejszenia średnicy rury jednak bez zmiany jej grubości ścianek powstałe najczęściej na skutek uderzeń (rys. 3a),
- zniekształcenia wraz ze zmniejszeniem średnicy rury lecz, bez zmiany jej grubości ścianek pod siatkami oporowymi lub antywibracyjnymi (rys. 3b),
- tak zwana wada zbliżenia rur, a nawet ich dotknięcia (rys. 3c),
- zmiany przekroju podczas gięcia rur, tzn. występowania miejscowej owalności (rys. 3d),

^{*)} Według danych Intercontrole, France.

- niezupełne rozwalcowanie rury w otworach ścianki kolektora (rys. 4a),
- brak rozwalcowania (rys. 4b),
- rozwalcowywanie nierównomierne powodujące odchyłki wymiarów i kształtów otworów (rys. 4c),
- przewyższenie głębokości rozwalcowywania (rys. 4d),
- wydęcie rury (rys. 4e).

Tabela 1

Normy jakości nośnika ciepła obiegu pierwotnego reaktorów WWER (według GOST 95–10165)

Wskaźnik, zawartość	Wartość podczas pracy przy parametrach nominalnych	Wartość w zakresie przeciążenia
vvykładnik wodorowy, pH	5,7–10,2	≥ 4,3
Chlorki, mg/kg	≤ 0,1	0.15
Tlen, mg/kg	0,01	-
Wodór, ml/kg	30-60	_
Jony potasu, litu i sodu suma- rycznie, mg-ekw/kg, w zależ- ności od zawartości kwasu borowego	0,05–0,42	-
Amoniak, mg/kg	> 5.0	
Kwas borowy, g/kg	0-9	12
Produkty korozji w przelicze- niu na żelazo, mg/kg w wa- runkach pracy stałej	< 0,2	-
Produkty korozji w przeli- czeniu na żelazo, mg/kg w warunkach przejściowych	< 1,0	-
Fluorki, mg/kg	< 0,1	-
Miedź, mg/kg	≤ 0,02	-

Tabela 2

Normy jakości nośnika ciepła obiegu wtórnego reaktorów WWER

Wskaźnik, zawartość	Według GOST 34-37769	Według UkrSepro-37769
Wartość pH	7	7
Chlorki, µg/kg	≤ 500	≤ 150
Tlen, μg/kg	≤ 10	≤ 10
Jony sodu, μg/kg	≤ 1000	≤ 300







b)



Rys.2. Schemat ideowy wytwornicy pary PGW-1000 energobloku z reaktorem WWER-1000 (a) i elementy siatki oporowej (b)

1 – płytka kształtowa, 2 – stojak, 3 – płytka pozioma, 4 – rurka wymiany ciepła

55

Natomiast w warunkach pracy głównymi czynnikami, na skutek których w rurkach powstają tzw. wady pochodzenia eksploatacyjnego, są procesy korozyjne i ścierne, dotyczące przede wszystkim wytwornic pary, zarówno konstrukcji poziomej (rys. 1 i 2) jak i pionowej [1-3]. Są one następujące (rys. 5, tabela 3): korozja występująca pod osadami produktów korozji (pod szlamem), zmiana kształtu rurek na skutek oddziaływania szlamu, pękanie korozyjne zachodzące od powierzchni zewnętrznej, zużycie na skutek tarcia rurek o powierzchnie siatek oporowych lub antywibracyjnych.



Rys.3. Wady rurek, które mogą powstawać podczas montażu wytwornicy pary: a) lokalne zniekształcenie ze zmniejszeniem średnicy rury, lecz bez zmiany grubości ścianki, b) zniekształcenie ze zmniejszeniem średnicy rury, lecz bez zmiany grubości ścianki pod siatkami oporowymi lub antywibracyjnymi, c) wada zbliżenia rur lub ich dotknięcia, d) wada w trakcie gięcia w postaci występowania owalności rury

23 > D.



Głównym problemem z punktu widzenia uszkodzeń elementów wytwornic pary energobloków elektrowni jądrowych z reaktorami typu PWR jest pękanie korozyjne i zużycie erozyjne lub korozyjno-erozyjne układu rurowego. W zależności od konstrukcji wytwornic pary, tzn. układu pionowego (tabela 3) lub poziomego (rys. 1, 2) [1-3] w urządzeniach tych występują uszkodzenia poszczególnych elementów lub całych zespołów. Natomiast problem pękania korozyjnego rurek jest podobny dla wytwornic pary obu konstrukcji (rys. 6).

W wytwornicach pary w układzie pionowym liczne uszkodzenia rurek występowały głównie w dolnej części, a głównie w miejscach ich zamocowania w płycie sitowej (tabela 3) i jak dotychczas problem ten nie został ostatecznie opanowany. Ustalono, że przyczynami tych uszkodzeń są następujące zjawiska:

- pękanie alkaliczne (ługowe) w strefie płyty sitowej i powyżej niej (na powierzchniach w miejscach powstania pęknięć zostały stwierdzone osady produktów korozji),
- zużycie przez tzw. ścienienie fosfatowe rurek występujące na całej długości, a szczególnie powyżej płyty sitowej,

 niszczenie rurek przez ich zgniatanie w płycie sitowej na skutek tworzenia w szczelinie pomiędzy powierzchnią rurek a powierzchnią otworu w płycie sitowej produktów korozji; ten rodzaj uszkodzeń występował głównie w wytwornicach pary, gdy dokonywano tzw. alkalicznego uzdatniania wody zasilającej.

Do innych czynników wywołujących destrukcję układu rurowego należy również zaliczyć:

- niedoskonałość konstrukcji pionowych wytwornic pary i obniżone wymagania odnośnie jakości wody zasilającej, na skutek czego powstała znaczna liczba uszkodzeń wytwornic pary w Stanach Zjednoczonych,
- zbyt duże stężenie środowiska agresywnego na powierzchniach przegrzanych w szczelinach i strefach zastoju medium,
- nieuzasadnione stosowanie na elementy niestabilizowanych stali austenitycznych typu 18-10.

Jednak, podczas gdy wyżej wymienione uszkodzenia występowały często w elektrowniach jądrowych w Stanach Zjednoczonych, podobne wytwornice pary pracowały w sposób niezawodny w Niemczech i Japonii. Ustalono także, że różnica wynikała głównie na skutek odmiennej jakości wody zasilającej [4].

Poza problemami uszkodzeń korozyjno-mechanicznych występujących w wytwornicach pary powstają problemy dotyczące uszkodzeń elementów na skutek oddziaływań mechanicznych. O tym można wnioskować np. na podstawie danych przedstawionych w tabeli 4 i na rysunku 5d, jak również spostrzeżeń przeanalizowanych przez autora pracy [5].

Prawie nie zaobserwowano nieuszkodzonych jednostek eksploatowanych w niezbyt długim czasie, to znaczy przez 5 lat. Ogólnie, uważa się, że główną przyczyną uszkodzenia rurek wytwornic pary wykonanych ze stali i stopów austenitycznych jest tzw. pękanie ługowe, powstające na skutek oddziaływania KOH lub NaOH, których koncentracja w lokalnych strefach powierzchni rurek uległa znacznemu zwiększeniu podczas pracy. Przy tym w zależności od warunków termodynamicznych panujących w układzie materiał metaliczny – środowisko (w ściśle zlokalizowanej objętości, tzn. w szczelinach, pod szlamem, na powierzchni lokalnej, na której zachodzi okresowe wyparowywanie wody itp.), a głównie od wartości potencjału elektrodowego, a czasem i wielkości naprężeń lub stanu odkształcenia materiału oraz stopnia jego sensybilizacji mogą powstawać pęknięcia międzykrystaliczne lub transkrystaliczne (rys. 7).



Degradacja rurek w wytwornicach pary typu pionowego

Tabela 3

1 – króciec parowy, 2 – osuszacz pary, 3 – górna osłona korpusu, 4 – separator pierwotny, 5 – pierścień rozdzielający wodę zasilającą, 6 – króciec wody zasilającej, 7 – listwa antywibracyjna, 8 – wiązka rurek, 9 – osłona wokół wiązki rurek, 10 – dolny segment korpusu, 11 – siatka oporowa, 12 – otwory dla kontroli, 13 – płyta sitowa, 14 – przegroda, 15,16 – króciec doprowadzania i wypływu wody obiegu pierwotnego, I, II – doprowadzenie i wypływ wody obiegu pierwotnego, III – doprowadzenie wody zasilającej, IV – odprowadzenie pary



Rys.5. Defekty, które mogą powstawać w rurkach podczas eksploatacji: a) korozja pod szlamem występująca na poziomie siatek, b) zmiana kształtu rurek na skutek oddziaływania szlamu, c) pękanie korozyjne zachodzące od powierzchni zewnętrznej, d) zużycie na skutek tarcia rurek o powierzchnie siatek oporowych lub antywibracyjnych



Rys.7. Charakterystyczne pęknięcia transkrystaliczne (a, b), międzykrystaliczne (c, d) rurek wykonanych ze stali 08H18N10T

Z wcześniejszych danych dotyczących analizy tych uszkodzeń wypływa wniosek, że w najmniejszym stopniu skłonne do pękania są rury wykonane ze stali 316, zawierającej poza dodatkiem chromu i niklu około 2-3% molibdenu (tabela 5).

Tabela 4

Rodzaje charakterystycznych uszkodzeń elementów wytwornic pary (w tym eksploatowanych przez okres dłuższy niż 5 lat 65 jednostek, a mniej niż w okresie 5 lat 56 jednostek) [5]

Rodzaj uszkodzenia	Liczba jednostek
I. Korozja na skutek wgniecenia (denting corrosion):	
a) płyt oporowych	42
b) wgniecenia w płycie sitowej	18
II. Korozja rur (tubing corrosion) i ich pękanie	
a) przez stratę masy (ubytkowa)	31
b) pittingowa	11
c) pękanie korozyjne od zewnątrz	31
d) pękanie korozyjne od wewnątrz	33
III. Atak międzykrystaliczny od zewnętrznej powierzchni rurek	28
IV. Transkrystaliczny atak inicjowany od wewnętrznej powie- rzchni rurek	2
V. Uszkodzenia mechaniczne	
a) fretting korozja	30
b) zmęczenie wysokocykliczne	5
c) erozja	2
d) na skutek tzw. uderzeń wody	10
e) na skutek oddziaływania wilgoci (straty materiału)	6
VI. Nie ujawniono uszkodzeń w jednostkach eksploatowanych w okresie do 5 lat	37
VII. Nie ujawniono uszkodzeń w zbadanych 65 jednostkach eksploatowanych przez czas dłuższy niż 5 lat	1

Tabela 5

Dane o uszkodzeniach rurek wytwornic pary [3]

Typ wytwornic pary	Materiał rurek	Liczba energo- bloków	Ogólna liczba	Liczba uszkodzonych				
Z przegrodą sitową	Stal odporna na korozję Inconel 600 Monel 400 Incoloy 800	11 42 8 4	58547 526886 176700 36558	1159 (ok. 2%) 11867 (ok. 2,2%) 232 (0,14%)				
Z dwoma kolektorami	Stal 316	13	48464	3 (0,006%)				
W nawiasach podano stosunek liczby uszkodzonych rurek do liczby przeba- danych w procentach.								

Jak widać poważny problem do rozwiązania stanowi proces pękania międzykrystalicznego rurek wytwornic pary, zachodzący w miejscach oddziaływania naprężeń zewnętrznych, jak również na skutek miejscowego odkształcenia materiału – stali lub stopów austenitycznych (tabela 5). Podczas gdy wady innego rodzaju mogą zostać usunięte przez odpowiednią zmianę konstrukcji zespołów lub technologii ich montażu, odnośnie pękania korozyjnego nie zostały jak dotychczas uzyskane skuteczne sposoby całkowitego zapobiegania temu zjawisku. Nawet zastosowanie do produkcji drogich rur, wykonanych z wysokoniklowych stopów, nie daje gwarancji niezawodności ich pracy w okresie długoletniej eksploatacji.



Rys.8. Pękanie korozyjne rury ze stopu Inconel 600 wytwornicy pary: a) widok od powierzchni zewnętrznej, b) pęknięcia o charakterze mieszanym, c) początkowe uszkodzenie granic ziaren przy powiększeniu 800x [7]

Nawet wysokoniklowy, stosowany do tego celu stop Inconel 600 (0,04% C, 15,5% Cr, 8% Fe, reszta - Ni) ulega pękaniu korozyjnemu, a problem ten jest tematem badań prowadzonych w wielu krajach w szerokiej skali (rys. 8) [3-5]. Pokazane na rysunku pęknięcia miedzykrystaliczne i transkrystaliczne zostały zapoczątkowane pod osadami (pod szlamem) nagromadzonymi na górnej powierzchni pierwszej siatki oporowej lub przy górnej powierzchni płyty sitowej. W osadach tych autorzy pracy [6] ujawnili ołów. Chociaż ołów w osadach w wytwornicach pary został ujawniony i w innych badaniach [7], tym nie mniej właśnie obecność ołowiu była faktem zaskakującym, ponieważ w innych podobnych przypadkach uszkodzeń pierwiastek ten nie występuje na powierzchni rur, w których powstawały pęknięcia korozyjne. Można sądzić, że ołów dostał się do układu rurowego na skutek procesów technologicznych produkcji elementów wytwornicy pary, co jednak nie traktować jako regułę. Natomiast obecność w szlamie sody można kaustycznej (ługu) nie pozostawia wątpliwości odnośnie jej negatywnego wpływu, ponieważ pojawia się we wszystkich przypadkach pękania rurek wytwornic pary zachodzących pod osadami.

Zauważono, że w przypadku występowania pękania korozyjnego rurek tak o charakterze międzykrystalicznym, jak i transkrystalicznym w strefach osadów gromadzących się w szczelinach układów rurka-siatka oporowa lub antywibracyjna nie ujawnia się korozja pittingowa lub ubytek materiału na skutek procesu ścierania, chociaż zachodzi tu istotne oddziaływanie stężonego agresywnego środowiska [7]. Autorzy wymienionej pracy stwierdzili, że w przeanalizowanych przypadkach rurki podlegały całkowitej sensybilizacji lub sensybilizacji częściowej. W celu zmniejszenia nagromadzonych produktów korozji w szczelinach pomiędzy powierzchnią rurek, a otworami w siatkach oporowych, do wykonania siatek stosowane są przeważnie stale lub stopy odporne na korozję (zaleca się nawet wykonanie ich ze stali typu 409, 410 stopów Inconel 600, Inconel 800) [1, 3]. Według autora [8] za najbardziej właściwy materiał w nowoczesnych wytwornicach pary PWR uważa się stale nierdzewne ferrytyczne, ponieważ w tym przypadku istnieje mniejsze ryzyko powstawania "denting" korozji.

Ponieważ skłonność do pękania korozyjnego austenitycznych stopów stosowanych do produkcji rurek wytwornic pary PWR w istotny sposób jest uzależniona od stopnia "dekoracji" (grain boundary carbide decoration) granic ziaren wytrąceniami węglików chromowych (w stalach z chromem: (Fe, Cr)₃C, (Cr, Fe)₇C₃, (Cr, Fe)₂₃C₆)*⁾, bardzo istotne z tego powodu są dane odnośnie zależności skłonności do pękania w roztworze alkalicznym rurek ze stopów Inconel 600 i Incoloy 800 od sposobu ich produkcji i obróbki cieplnej (tabela 6, rys. 9 i 10) [9]. Przebadano sześć wariantów produkcji rurek ze stopu Inconel 690 i cztery ze stopu Incoloy 800, których zasadnicze metody produkcyjne i skład chemiczny podano w tabeli 6. Do badań użyto próbek rurkowych (wykonanych z rurek stosowanych w wytwornicach pary PWR) o długości części roboczej 12,7 mm. Próbki wykonane ze stopu Inconel 690 badano w odpowietrzanym 10% roztworze NaOH z dodatkiem 5% H2 w temperaturze 315°C z prędkością odkształcenia ~ 1·10⁻⁶s⁻¹ przy potencjale polaryzacji +0,1 V w stosunku do elektrody odniesienia, która stanowił drucik niklowy,



Rys.9. Naprężenia rozrywające rurek wykonanych ze stopu Incoloy 600 (według tabeli 6) i udział w % powierzchni kruchego pękania w całym przekroju przełomu

*) To znaczy od stopnia sensybilizacji struktury.



Rys.10. Naprężenia rozrywające rurek wykonanych ze stopu Inconel 800 (według tabeli 6) i udział w % powierzchni kruchego pękania do całej powierzchni przełomu

63

Natomiast próbki ze stopu Inconel 800 zostały przebadane w 5% roztworze NaOH + 5% H₂ w temperaturze 343°C z prędkością odkształcenia ~ $1 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ bez polaryzacji próbek. Poza zwykłą analizą metalograficzną do badań strukturalnych użyto skaningowego mikroskopu elektronowego.

Jak to zostało ujawnione z wyników badań kolejność zmniejszania stopnia dekoracji badane rurki można uszeregować następująco:

690-1 TT > 690-2 TT > 690-3 TT > 690-5 TT > 690-4 TT.

We wszystkich przypadkach pękanie próbek miało charakter międzykrystaliczny, a stopień ich skłonności do pękania korozyjnego w procentach powierzchni złomu objętej pęknięciem korozyjnym przedstawiono na rysunku 9. Z danych tych można wnioskować, że najwyższa odporność na pękanie korozyjne osiągana jest dla stopu Inconel 600 po obróbce cieplnej i produkcji wg wariantów 690-2 TT i 690-3 TT, po której na granicach ziaren wytrącana jest optymalna jakość węglików. Dlatego warunki te zostały częściowo przyjęte dla obróbki cieplnej rurek wytwornic pary PWR wykonywanych z wymienionego stopu [5]. Można również przypuszczać, że rurki ciągnione mają większą odporność na pękanie korozyjne, niż rurki walcowane, jednak aby rozstrzygnąć ten problem w sposób jednoznaczny należy przeprowadzić badania na większą skalę.

Natomiast odnośnie stopu Incoloy 800 rząd zmniejszenia "dekoracji" granic ziaren w zależności od wariantu produkcji nie został jednoznacznie uszeregowany. Jedynie został ustalony czas do pękania próbek, który został uszeregowany następująco: 800-1, 119 h; 800-2, 94 h; 800-3, 60 h; 800-4, 41 h. Jednak nie nasuwa wątpliwości stwierdzenie, że warunki produkcji rurek ze stopu Inconel 800 bardzo istotnie wpływają na ich skłonność do pękania korozyjnego (rys. 10). W zależności od warunków produkcji zachodzi zmiana charakteru pękania i tak podczas gdy w przypadkach Heat 1 i Heat 2 występują pęknięcia o charakterze transkrystalicznym, to w przypadku Heat 3 i Heat 4 ich charakter jest międzykrystaliczny (rys. 10). Tabela 6

64

Skład chemiczny i warunki produkcji rurek

	i	30	30	23	22	28	28	0	27	AK	2 4	owe;
	-	0	0	ó	0	0	0	C			5 0	ožužle
	VI	0.32	0,32	0,17	0,06	0,41	0,09	PC 0	0.30	031	12.0	e elektr
	Si	0.01	10'0	0,28	0,08	0,15	0,37	200	0.51	0 47	0.50	cetapianie
ny, %	z	0,0071	0,0071	0,0246	0,0059	0,0086	0,0248	0.0068	0.0106	0.0076	0.010.0	SR - pr
chemicz	Mn	0,22	0,22	0,29	0,23	0,21	0,26	0.47	0.70	0.77	0.46	niowy; E
Sklad	C	0,023	0,023	0,022	0,021	0,017	0,020	0,018	0,019	0,024	0.010	iec próżr
	Fe	8,91	8,91	8,23	9,56	9,26	9,27	43,48	43,29	43,23	45,74	kcyjny pi
	C	29,77	29,77	30,22	29,81	30,26	29,95	21,49	22,03	21,43	20,34	ubui - h
	iX	60,41	60,41	60,48	59,32	59,36	59,68	33,49	33,64	33,27	32,07	olna; VIN
Ohróhka	ostateczna	1	TT-720°C, 10 h	TT-720°C, 15 h°)	TT-725°C, 10 h	TT-720°C, 10 h [°])	TT-720°C, 10 h°)	Prostowanie	Prostowanie	4% CW + SP	4% CW + SP	- obróbka ciej
Temperatura	obrobki końcowej	1060	1093	1070*)	0601	1070*)	1080*)	980*)	960+1000°)	980	960+1000*)	orycznych; TT
Rodzaj	produkcji rurek	W + C	W + C	W + C	W + C	M	M	W + C	W + C	W	M	lub średnia; runkach fal
Rodzaj	wytopu	VIM + ESR	VIM + ESR	AOD	VOD + ESR	VIM + RSE	IF	VIM + ESR	AOD	VIM + ESR	IF	a, nominalna l rzanie w wa olanie aroono
Gatunek	rurek	690-1 MA	690-1 TT	690-2 TT	TT E-069	690-4 TT	TT 2-069	800-1	800-2	800-3	800-4	* ⁾ Przybliżon MA - wyża AOD - odwe

Przy tym przejście do charakteru transkrystalicznego pękania rurek zachodzi na skutek zmniejszenia stopnia zgniotu podczas przeprowadzonej obróbki na zimno. Stwierdzono ponadto, że inne czynniki, jak np. skład chemiczny, sposób wytopu, zawartość wtrąceń, rodzaju wytrąceń węglików, nie są zbyt istotne i na ogół nie wpływają na skłonność tego rodzaju stopów do pękania alkalicznego.

Jednak stopień zgniotu w sposób istotny wpływa na skłonność do pękania korozyjnego rurek wytwornic pary PWR wykonanych ze stopu Inconel 600 w środowisku wody wysokotemperaturowej obiegu pierwotnego, co ujawniono za pośrednictwem znacznej liczby badań, które zostały przeanalizowane w pracy [10]. W wymienionej pracy stwierdzono również interesujące zjawisko, a mianowicie, że wartość $K_{1_{SCC}}$ dla próbek tzw. zwartych o szerokości 12,7 mm wykonanych ze stopu Inconel 600 wynosi około 10 MPa \sqrt{m} i nie jest uzależniona od wahania składu wody obiegu pierwotnego PWR w temperaturze 300°C.

Ponieważ międzykrystaliczne pękanie korozyjne rurek wykonanych ze stopu Inconel 600^{*)} wytwornic pary od strony obiegu wtórnego energobloków z reaktorami PWR stwarza poważne problemy, zostało opracowanych szereg środków zapobiegawczych tego zjawiska w celu stabilizacji struktury stopu i ulepszenia jakości wody obiegu wtórnego.

Poza strefami osadów (szlamu), jak to zaznaczono wyżej, pęknięcia korozyjne rur powstają również w szczelinach pomiędzy ich zewnętrzną powierzchnią a powierzchnią otworów w płycie sitowej. Według autora pracy [4], ten rodzaj uszkodzeń został ujawniony w kilku elektrowniach jądrowych na terenie Japonii, natomiast w Stanach Zjednoczonych zjawisko to nie zostało zauważone. Jednak we wszystkich przypadkach były stosowane jedynie walcowane i wyżarzone rury.

Pękanie korozyjne, jak to wcześniej pokazano, jest również typowym rodzajem uszkodzenia rurek wykonanych ze stali 08H18N10T wytwornic pary układu poziomego w energoblokach z reaktorami WWER [3, 11]. Główną przyczynę inicjacji pękania korozyjnego rurek stanowi nagromadzenie się jonów chloru na ich powierzchniach, jak również jonów siarczków i produktów korozji. W tabeli 7 podano przykładowy skład osadów występujących w strefach kontaktu rurek z siatką oporową (i dodatkowo w otworach gwintowych), dokonany na podstawie danych z analizy dr M. Rušzčzaka z Instytutu Badań Jądrowych (Czechy).

^{*)} Największa prędkość rozwoju procesu pękania korozyjnego tego stopu w środowisku imitującym powstające w strefach uszkodzeń w procesach eksploatacyjnych obserwuje się przy naprężeniach wyższych niż 0,5 R_e stopu.

Tabela 7

Skład chemiczny osadów w wytwornicy pary PGW-440 energobloku elektrowni Dukowany

Minison applizy	Skład chemiczny, % mas.								
wiejsce analizy	Si	Al	Cu	Mg	Na	Fe	Ni	0	Al/Si
Gniazdo gwintowane	6,9	18,3	3,1	2,7	2,9	3,8	17,4	47	2/4,5
Chiazda gwintowana	CaAl ₂ SiO ₆ ; CaAl ₂ SiO ₈ ; (MgFe) ₂ Al(SiAl) ₂ O ₅ (OH) ₄ ;								
Griazuo gwintowarie	(Fe, Cr) ₂ O ₃ Fe O (metoda dyfrakcji rentgenowskiej)								
Siatka dystansowa	CaSiO ₃ ; SiO ₂ ; Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂								

Pękanie rurek może również zachodzić na skutek lokalnego zwiększenia stężenia na ich powierzchni ługu, co występuje np. w osadach produktów korozji.

Według autora pracy [12], czynnikami powodującymi zwiększenie zawartości produktów korozji, jonów chloru i siarczków w wodzie wytwornicy pary mogą być:

- podwyższone korozyjno-erozyjne zużycie urządzeń i rurociągów układu kondensatorowo-zasilającego i skraplaczy wykonanych ze stali węglowych i materiałów zawierających miedź,
- brak w szeregu bloków pełnego oczyszczania kondensatu turbinowego,
- okresowe przeciekanie wody chłodzącej ze skraplacza turbiny,
- stosowanie w filtrach oczyszczania kondensatu i specjalnego oczyszczania wody jonitów niedostatecznej jakości,
- naruszenie przez personel elektrowni jądrowych warunków technologii regeneracji jonitów w filtrach i wymagań dokumentacji technicznej według dopuszczalnego okresu pracy energobloku w warunkach zakłóconych wodno-chemicznych parametrów pracy wytwornic pary.

Z powyższego wynikają główne środki zmierzające do uzyskania niezawodności eksploatacyjnej wytwornic pary w elektrowniach z reaktorami PWR, które można ująć następująco:

- optymalizacja struktury i składu chemicznego materiałów rur i siatek oporowych,
- radykalna zmiana warunków wodno-chemicznych,
- płukanie chemiczne wytwornic pary w celu usunięcia osadów i szlamu,
- szerokie wdrożenie robototechniki przy naprawach i diagnostyce,
- udoskonalanie konstrukcji układów wytwornic pary w celu usunięcia ujawnionych braków.

Odnośnie ostatniego punktu można wymienić zmianę konstrukcji siatek oporowych w celu osiągnięcia najmniejszej powierzchni ich styku
z rurkami, jak również w celu ułatwienia przecieków cieczy (rys. 11). Natomiast wady powstające na skutek niepełnego rozwalcowania zaleca się usuwać poprzez dodatkowe rozwalcowywanie mechaniczne, aż do zupełnego usunięcia szczeliny pomiędzy ścianką rury a otworem w ścianie kolektora lub płycie sitowej.

67

W przypadku pękania lub przecieku rurek w wyniku powstałych uszkodzeń innego rodzaju, np. na skutek korozji wżerowej (rys. 12) rurki poddawane są zwykle zatykaniu.



Korozja wżerowa lub pittingowa może w niektórych warunkach być niezauważalną na tle innych sumarycznych uszkodzeń rurek wytwornic pary, co wymaga zakorkowania lub tzw. tulejowania dużej ilości rurek w niektórych energoblokach PWR [13-15]. Ogólna lista występujących uszkodzeń ujmująca poza korozją pittingową i pękaniem korozyjnym "denting corrosion", korozyjno-mechaniczne zmęczenie, erozyjnokorozyjne lokalne zniszczenie, korozję powierzchniową zlokalizowaną w makroobszarach itp., może być bardzo długa. Na przykład podczas badań metodą defektoskopii magnetoindukcyjnej układu rurowego wytwornic pary PWR elektrowni Connecticut Yankee (Haddem Neck) po 17 latach eksploatacji zostały ujawnione przecieki w 4258 rurkach (tzn. w 29% wszystkich rurek poddanych badaniu) [13]. Wady te zostały określone jako pittingi, które są głównie zlokalizowane powyżej siatek oporowych od strony zewnętrznej tak w strefie "gorącej", jak i zewnętrznej "chłodnej". Ponadto uszkodzeniom uległy również powierzchnie rurek usytuowanych powyżej drugiej siatki oporowej jedynie w strefie "chłodnej". Osady występujące w pittingach były wzbogacone w chrom i zubożone w nikiel oraz żelazo w porównaniu z zawartością stosunkową tych pierwiastków w rodzimym materiale rurek, który stanowił stop Inconel 600 (rys. 13).



Rys.13. Widok powierzchni różnych rodzajów uszkodzeń pittingowych [13]

Na podstawie przypuszczeń autorów pracy [13] wynikających z analizy zaczerpniętych z innych źródeł literaturowych wykresów równowagowych E-pH_T układów Ni-S-O w temperaturze 250°C, Cr-H₂O i Fe-H₂O w temperaturze 288°C, wartość pH w pittingach powinna obniżać się do 2-4 w temperaturze 288°C. Uzasadnienie tego zjawiska zostało przedstawione wcześniej na podstawie analizy termodynamicznej układów Me-H₂O dla szeregu pierwiastków i wody o wysokiej temperaturze zawierającej domieszki jonów Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ i innych [3, 17, 19].

Intensywność wzrostu uszkodzeń pittingowych jest zależna od stężenia jonów występujących w wodzie i ich wzajemnego stosunku. A więc w okresie początkowym głębokość uszkodzeń pittingowych zwiększa się, a następnie maleje, gdy stosunek Cl⁻/SO₄²⁻ lub Cu²⁺/Cl⁻ wzrasta, osiągając maksymalną głębokość przy stosunku wynoszącym odpowiednio 0,25 i 1,61 [14]. Ponadto wyraźnie widoczny jest efekt ataku międzykrystalicznego, występujący przy odpowiednio niskich oraz wysokich stosunkach Cl⁻/SO₄²⁻ i właśnie zawartość tych dwóch jonów, które two-rzą się w osadach na powierzchni rurek ze stopu Inconel 600 oraz ich

69

stosunku w środowisku, ma największy wpływ na tworzenie i rozwój uszkodzeń pittingowych w porównaniu ze środowiskiem zawierającym jony Cu²⁺.

Jednak w pracy [15] na podstawie badań laboratoryjnych przeprowadzonych w specjalnym urządzeniu symulującym warunki eksploatacyjne wytwornic pary PWR podano, że jony miedzi w sposób decydujący wpływają na procesy tworzenia się uszkodzeń pittingowych w stopie Inconel 600, a również w szeregu przypadkach powstawanie pittingów zachodzi w innych środowiskach (np. w wodzie morskiej) bez obecności miedzi lub związków zawierających miedź. Mimo to dla zapoczątkowania uszkodzeń pittingowych, jak również ich pogłębiania niezbędny okazuje się tlen rozpuszczony w wodzie. Z tego wynika, że usuwanie z wody obiegu wtórnego jonów miedzi głównie dostających się do niej ze skraplaczy, których rurki wykonane ze stopów miedzi, zmniejszenie zawartości tlenu i podtrzymywanie pH_T powyżej wartości neutralnej okazuje się skutecznym środkiem zaradczym, obniżającym korozję o charakterze pittingowym.

Ponadto wytrącanie się miedzi na powierzchniach rurek (jak również innych elementów wykonanych ze stali austenitycznych chromowoniklowych lub stopów austenitycznych z niklem i chromem) może spowodować stabilizację potencjału elektrodowego w strefie skłonności materiału metalicznego do pękania korozyjnego (rys. 14 i 15).



Rys.14. Zależności potencjałów elektrodowych stali 309, 316L i stopu Cr/Mo od temperatury wody z zawartością 5 µg/kg tlenu w stanie "zastoju", (a) i z nieprzerwanym przepływem wody (b) bez (czarne punkty) i z 1 ppm (niezaciemnione punkty) miedzi [19]



Rys.15. Krzywe polaryzacyjne (prędkość skanowania 20 mV/min) stopu Inconel 600 w 10% roztworze NaOH + 1% Na₂SO₄ w temperaturze 300°C

 1 – stała warstewka pasywująca,
2 – strefa aktywno-pasywnego przejścia, 3 – brak warstewki pasywującej, 4 – strefa pękania korozyjnego i ataku korozyjnego międzykrystalicznego, 5 – strefa pękania korozyjnego, 6 – strefa ataku wodorowego [18]

Literatura

- Adamczyk J., Szklarek K.: Materiały metalowe dla energetyki jądrowej. Wydawnictwa Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992, 310.
- [2] Paska J.: Elektrownie jądrowe. Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, 1990.
- [3] Korrozionnostojkije stali i spławy dla oborudowanija i truboprowodow AES. Pod red. R. K. Melechowa. Naukowa dumka, Kijew 1983, 144.
- [4] Berge Ph., de Keroulas F.: The Present Situation Regarding Environmental Degradation of Components in Pressurized Water Reactors. Proc. of the Fourth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekyll Island, Georgia, USA, Houston) 1989, pp. 1-11 ÷ 1-25.
- [5] Danko J.C.: Corrosion in the Nuclear Power Industry. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion ASM International Material Park 1987, pp. 927-959.
- [6] Björukvist L.: Oxidation and Hydriding of Fuel Assembly Guide Tubes. Mater. of the 1 st Meet. of the PWR Working Sub-group of the Europ. Feder. of Corros. (10-11 Sept. 1992, Vatterfall AB, Ringhals. Sweden), 1992, 17.
- [7] Hayner G.O., Frye C.R., Theus G.J. et al.: Examination of Tubes Removed from St. Lucia Unit 1 and Investigation of Causes of the Corrosion. Ibid., 449-456.
- [8] Hall J.E.: Corrosion of Low Alloy Steel Fastener Materials Exposed to Borated Water. Prot. of the Third Int. Symp. on Env. Degr. of Materials i Nuclear Power Systems - Water Reactors (30 Aug. – 3 Sept. 1987, Traverse Sity, Michigan, USA), 1988, 711-722.
- [9] Doherty P.E., Sarver J.M., Miglin B.P.: The SCC Testing of Nuclear Steam Generator Tubing Materials. JOM 1996, May, 39-41.

- [10] Rebak R.B., Szklarska-Smialowska Z.: Influence of Stress Intensity and Loading Mode on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Primary Waters of Pressurized Water Reactors. Corrosion 1994, No. 5, 378-393.
- [11] Azbukin W.G., Gorynin W.I., Pawłow W.N.: Pierspiektiwnyje korrozjonno-stojkije materiały dla oborudowanija i truboprowodow AES. CNII KM Prometem, Sanki-Peterburg 1998, 117.
- [12] Titow W.F.: O powyszenij ekspluatacjonnoj nadieżnosti parogenieratorow AES s PWR. Atomnaja technika za rubieżom 1991, 5, 7-13.
- [13] Powell D.E., Laskowski L.J.: Destructive Examination Results of Steam Generator Tubing Removed from Connecticut Yankee During 1984 Refueling Outage. Proc. of the Third Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors (30 Aug. – 3 Sept., 1987, Traverse City, Michigan, USA), 1988, 419-427.
- [14] Choi D.S., Rajan V.B., Was G.S., Szaban T.: Factors Affecting Pit Growth in Alloy 600 Steam Generator Tubing. Ibid, 429-435.
- [15] Hall J.F., O'Neill A.S.: Pitting of Alloy 600 Steam Generator Tubes under Heat Transfer Conditions Ibid, 437-447.
- [16] Mc Donald D.D., Shierman G.R., Butler P.: Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures: The Water and Coppre-Water Systems; The Iron-Water System; The Cobalt-Water System; The Nickel-Water System. Atomic Energy Canada Limited, AECL-4136-4139, 1972,50, 48, 48, 51.
- [17] Melechow R.K., Tubielewicz K., Smian O.D. i inni: Rastrieskiwanije stali 08H18N10T i spława HN35WT w usłowijach raboty parogeneratora AES. Zaszczita metałłow 1998, 3, 247-256.
- [18] Paine J.P.N., Pathania R.S., Shoemaker C.E.: Effect of Caustic Environment on Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600. Ibid, 501-509.
- [19] Charles E.A., Conglaton J.: The Determination of Quasi-equilibrium Potentials for Stainless and Low-alloy Steels in High Temperature Water. Corrosion Science 1994, No. 10, 1691-1700.
- [20] Tubielewicz K., Dudek P., Melechow R.: Montaż spawanych aparatów chemicznych o dużych wymiarach wykonanych ze stali 12H/ 21NST. Technologia i automatyzacja montażu, nr 3,4/2004, s. 73- 80.
- [21] Melechow R., Tubielewicz K.: O pękaniu korozyjnym stopów aluminium. Czystsze Produkcje w Polsce, nr 6/2003 s. 3-6.
- [22] Tubielewicz K., Melechow R., Dudek P.: Uszkodzenie elementów kotłów wysokoprężnych wykonanych ze stali niskowęglowych i nisko stopowych przy oddziaływaniu wody. Energetyka nr 6/2002 s. 354-359.

5. PRZYSZŁOŚCIOWE MATERIAŁY W TECHNICE JĄDROWEJ

Rościsław Melechow, Krzysztof Tubielewicz, Krzysztof Turczyński

Aktualny poziom techniki jądrowej charakteryzuje się powiększeniem mocy jednostkowej urządzeń, wzrostem wymagań odnośnie ich jakości i niezawodności przy jednoczesnym zmniejszeniu metalochłonności urządzeń technologicznych, co głównie dotyczy konstrukcji spawanych. Ponieważ najszerzej rozpowszechnione austenityczne stale konstrukcyjne typu 18Cr-10Ni nie odpowiadają już większości wymaganiom eksploatacyjnym, w chwili obecnej realizowane są prace zmierzające do udoskonalenia stali o podwyższonej wytrzymałości odpornych na korozję, zapewniających dobrą spawalność i obrabialność mechaniczną.

Podwyższone wymagania również stawiane są do materiałów korpusów reaktorów i innych urządzeń o dużych gabarytach ze stali perlitycznych, ponieważ w chwili obecnej są opracowywane projekty urządzeń energetycznych na obliczeniową trwałość do 70 lat bez remontu lub wymiany tych obiektów przez ten czas.

Dlatego zdaniem autorów, pożytecznym wydaje się tzw. retrospektywna analiza poprawienia właściwości materiału korpusów na skutek stale wzrastających wymagań jakościowych pod kątem ustalenia zachowania się materiału w tak złożonych warunkach pracy, wynikających z napromieniowania, nawodorowania, obciążeń cieplnych i mechanicznych, oddziaływania aktywnego środowiska itp. I tak przykładowo, podczas opracowywania składu stali 15H2MFA (0,13-0,17% C; 0,45-0,55% Mn; 0,20-0,27% Si; 2,2-2,8% Cr; 0,65-0,75% Mo; 0,25-0,35% V; Cu < 0,3%; 0,015% > P; 0,015% > S; $R_m = 539$ MPa; $R_{0,2} = 430$ MPa; A = 14%) przeznaczonej do wykonania korpusów reaktorów tzw. pierwszego pokolenia WWER-440 postawiono jako cel uzyskanie materiału o wysokiej technologiczności metalurgicznej i dobrej spawalności elementów grubościennych oraz posiadającego określone własności mechaniczne, a głównie wysoką wytrzymałość przy jednoczesnej znacznej odporności na niszczenie kruche [1].

Ustalono doświadczalnie, że podczas gdy takie dodatki stopowe, jak węgiel, chrom i wanad okazują się obojętne na oddziaływanie promieniowania, to jedynie molibden zmniejsza skłonność stali na kruchość radiacyjną i już nawet przy zawartości 0,3% molibdenu uzyskuje się widoczny efekt. Szereg innych pierwiastków podwyższa kruchość stali, a należą do nich: miedź (w zakresie rozpuszczalności w stali), nikiel, mangan, fosfor, antymon i ołów.

W trakcie opracowywania składu materiału na korpusy reaktorów tzw. nowego pokolenia WWER-1000 o większych gabarytach i grubo-

ściach ścianek oraz pracujących w wyższych parametrach roboczych (tabela 1) stal ta została poddawana odpowiednim modyfikacjom, polegającym między innymi na zmniejszaniu zawartości wanadu do 0,1% w celu podwyższenia spawalności oraz wprowadzenia niklu w ilości 1–1,4% w celu zwiększenia hartowności, gdyż nikiel jest jedynym pierwiastkiem zwiększającym wytrzymałość ferrytu przy jednoczesnym zwiększeniu ciągliwości materiału. Ponieważ jednak nikiel obniża wytrzymałość radiacyjną dla kompensacji tego zjawiska, w stali została ograniczona zawartość innych pierwiastków domieszkowych w postaci miedzi i fosforu.

Tabela 1

	Rodzaj reaktora							
Charakterystyczne parametry	WWER-440	WWER-1000						
Moc znamionowa ¹⁾	440 (2x220)	1000 (2x500)						
Współczynnik sprawności	32	33						
llość pętli obiegu pierwotnego (liczba wy- twornic pary)	6	4						
Początkowy wsad uranu (w przeliczeniu na metaliczny), t	42	66						
Temperatura wody na wejściu/wyjściu w reaktor, °C	270/298	290/322						
Podgrzewanie wody w reaktorze, °C	28	32						
Ciśnienie średnie chłodziwa, MPa	12,3	15,7						
Średnica i wysokość korpusu, m	3,84 x 11,8	4,5 x 10,88						
Średni okres pracy do wymiany paliwa, h	7 000	7 000						
Liczba elementów paliwowych w kasecie	126	317						
Liczba kaset w strefie aktywnej	349	151						
¹⁾ Zainstalowano po dwa turbogeneratory o r (WWER-1000)	nocy 220 (WWEF	¹⁾ Zainstalowano po dwa turbogeneratory o mocy 220 (WWER-440) i 500 MW (WWER-1000)						

Podstawowe charakterystyki urządzeń reaktorowych typu WWER

Na ogół stal 15H2NMFA (A), która to została opracowana dla korpusów reaktorów o dużych gabarytach i grubościach ścianek ma większą wytrzymałość i hartowność niż stal 15H2MFA (A), jednak ma większą skłonność do kruchości powstającej na skutek oddziaływania ciepła, jak również napromieniowania. Po modyfikowaniu stali 15H2NMFA (A) zostały osiągnięte najlepsze kompleksowe własności w porównaniu z dotychczas stosowanymi stalami tego rodzaju na korpusy reaktorów w Rosji (tabela 2, rys. 1), jak również uzyskano minimalną skłonność do powstawania kruchości cieplnej i odporność na napromieniowanie na takim poziomie, jaki posiadała początkowa wersja stali 15H2MFA (A) [2]. Rozpatruje się również możliwość zmniejszenia temperatury wyżarzania spoin korpusów nawet o 50 – 70°C przez równocześnie prowadzoną obróbkę naddźwiękową [7-10].



Rys.4. Wpływ temperatury obróbki cieplnej na stopień obniżenia temperatury D/B – przejścia napromieniowanego (1·10²⁰ cm⁻² przy E > 0,5 MeV) w temperaturze 270°C materiału spoiny (0,023% P, 0,12% Cu) korpusu reaktora ze stali 15H2MFA

Tabela 2

Redukcja temperatury krytycznej T_k (D/B - przejścia) materiału spoin korpusów reaktorów WWER-440 drogą wyżarzania w temperaturze do 460°C w okresie 100 – 150 h i ocena trwałości resztkowej po tym zabiegu

Nr bloku elektrowni jądrowej	Rok oddania do eksploatacji	Rok przepro- wadzenia obróbki cieplnej	T _k do obróbki cieplnej [°C]	T _k po przeprowadzeniu obróbki cieplnej [°C]	Ocena trwałości resztkowej po obróbce cieplnej [w latach]			
Nowoworoneska – 3	1971	1991	120	70	9			
Nowoworoneska - 4	1972	1991	210	30	43			
Kolska - 1	1973	1989	168	50	44,5			
Kolska - 2	1974	1989	211	80	16			
Ormiańska - 1	1976	1988	149	40	70			
Kozłoduj - 1	1974	1989	195	72	10			
Kozłoduj - 2	1975	1992	212	70	18			
Kozłoduj - 3	1981	1989	170	70	19			
Greiswald - 1	1973	1988	192	66	38			
Greiswald - 2	1974	1990	159	30	45			
Greiswald - 3	1977	1990	162	43	51			
W chwili obecnej niektóre z wymienionych elektrowni wyłączone zostały z eksploatacji								







Rys.2. Termokinetyczne wykresy przemiany austenitu w stalach Cr-Mo-V i Cr-Ni-Mo-V (cyfry oznaczają prędkość chłodzenia °C/min): odpowiednio stal gatunku 15H2MFA, 15H2NMFA, stal o składzie zmodyfikowanym

Na podstawie doświadczeń przemysłowych i badań laboratoryjnych analizujących skład stali i jej własności, tzn. wytrzymałość, ciągliwość, odporność na kruchości cieplną i radiacyjną, autorzy pracy [2] postawili następujące wnioski odnośnie wpływu składu chemicznego i struktury na własności mechaniczne i eksploatacyjne stali układu Cr-Ni-Mo-V, stosowanych w warunkach pracy reaktorów PWR:

- zawartość niklu w stali nie powinna przekraczać 1,5% ze względu na jego wyraźnie niekorzystny wpływu na odporność cieplną i kruchość radiacyjną,
- chrom zwiększa hartowność i ciągliwość stali, jednak należy zwracać uwagę na jego zawartość przy odpuszczaniu, gdyż przy określonym zakresie grubości materiału w miarę zwiększania zawartości chromu wytrzymałość stali może ulegać obniżaniu,
- zmiana zawartości chromu od 1,5 do 3,3% jak również wanadu od 0 do 0,3% nie wpływa w sposób istotny na wzrost odporności stali na kruchość cieplną i radiacyjną,
- dodatek molibdenu w ilości optymalnej sprzyja obniżaniu się kruchości cieplnej i powstającej na skutek promieniowania neutronowego,
- fosfor, miedź i domieszki cyny jak i antymony obniżają wytrzymałość radiacyjną stali układu Cr-Mo-V i Cr-Ni-Mo-V,
- bainit bezwęglowy, jak również bainit górny w większym stopniu są odporne na utratę stałości przy odpuszczaniu, niż martenzyt,
- na skutek rozpadu austenitu szczątkowego w sposób istotny mogą ulegać zmianie własności wytrzymałościowe stali.

Ponieważ własności eksploatacyjne materiałów korpusu reaktora, tzn. stali perlitycznej i austenitycznej warstwy platerowanej, decydują o trwałości eksploatacji całej jednostki, w chwili obecnej rozpatrywane jest zagadnienie wykańczania nieplaterowanych korpusów z materiałów wysokostopowych, drogich, lecz z szeregiem dodatnich cech, a ponadto uwzględniając wady istniejących konstrukcji i materiałów, może tym sposobem znacznie zwiekszyć trwałość całej konstrukcji. A wady te głównie polegają na tym, że: główną wadą perlitycznych stali na korpusy jest przesunięcie progu kruchości na zimno w strefę temperatur dodatnich przy niskich dawkach promieniowania rzędu 10²⁰ n/cm², co powiększa ryzyko powstawania w korpusie pęknięć o charakterze kruchym. Z tego powodu, jak już zostało omówione poprzednio, okres eksploatacji np. korpusów reaktorów WWER-440 ograniczony jest do 20-30 lat, po czym konieczne jest specjalne wyżarzanie w temperaturze 420-460°C. A nawet po tym zabiegu nie zawsze osiągany jest powrót do własności mechanicznych, w tym głównie udarności materiału korpusu do dopuszczalnej wartości 0,8 MJ/m². Ponadto wartość platerowanego korpusu bardzo wzrasta na skutek tego procesu i wyżarzania po spawaniu jego segmentów oraz po każdym zabiegu platerowania.

77

Uwzględniając ogólną wartość korpusu platerowanego, jak również skutki degradacji jego materiału przez okres eksploatacji jest rozpatrywana możliwość wykonywania korpusów reaktorów np. WWER w całości ze stopów, chociaż bardzo drogich, lecz bez wad właściwych dla korpusów platerowanych.

Jako jeden z perspektywicznych materiałów jest rozpatrywany tzw. stop Boczwałoj, wykonany na bazie niklu z wysoką zawartością chromu (43% Cr) i dodatkiem nieznacznej ilości molibdenu (1% Mo) [3]. Chociaż taka propozycja wydaje się daleka i mało realna, tym niemniej należy się liczyć, że wartość wsadu w tym przypadku nie przekroczy 1-2% w stosunku do wartości całego wyrobu, tj. korpusu reaktora typu WWER.

Wymieniony stop (Boczwałoj) pomimo dużej wytrzymałości zbliżonej do wytrzymałości stali perlitycznych, stosowanych na korpusy reaktorów, ma następujące dodatnie właściwości [4]:

- nie jest skłonny do kruchości radiacyjnej w warunkach roboczych korpusów, co pozwala wyeliminować proces wyżarzania pośredniego,
- posiada wysoką odporność na korozję, co pozwala wyeliminować platerowanie powierzchni wewnętrznej korpusów reaktorów,
- stwarza możliwość wyeliminowania procesów wyżarzania po przeprowadzeniu każdego cyklu spawania.

Opracowanie przyszłościowych stopów typu Cr-Ni-Mo z dużą zawartością chromu (np. w stopie Boczwałoj 43% Cr i 1% Mo [3]) zostało uzasadnione potrzebą uzyskania materiału z mechanizmem odkształcania plastycznego innego rodzaju niż w tradycyjnych stalach austenitycznych 08H18N10T, 00H16N15M3B lub innych. Stale te mają wysoką odporność na korozję ogólną, ale są skłonne do pękania korozyjnego i do niskotemperaturowej kruchości radiacyjnej, na skutek czego ulegają one niszczeniu międzykrystalicznemu w warunkach eksploatacji. Przyczyna ich niszczenia międzykrystalicznego kryje się w przebiegu odkształcania międzykrystalicznego przyspieszonego napromieniowaniem, jak również umacnianiem radiacyjnym materiału ziaren.

Nowy stop o zawartości 43% Cr nadzwyczaj dobrze zaprezentował się tak w warunkach oddziaływania na niego wody z wysoką zawartością jonów chlorków (w próbkach rurkowych o małej grubości ścianek inicjowany proces odkształcania na granicach ziaren w wyniku przepychania), jak i w warunkach napromieniowania w reaktorze ampułek obciążonych wzrastającym ciśnieniem (tabele 3 i 4). Prawie nie zostały ujawnione zmiany wydłużenia względnego po badaniach w warunkach napromieniowania w temperaturze 350°C i kolejnej serii badań w temperaturze 500°C (rys. 3 i 4) [3, 4].

Tabela 3

Materiał	Liczba próbek	Czas do zniszczenia [h]	Udział procentowy próbek zniszczonych				
Boczwałoj	10	80 000	0				
Stal 00H16N15M3B	16	260	100				
Stal OOH20N25B	11	700	100				
Stal OOH20N40M5B	15	340	100				
Stal H13S2M2	6	900	100				

Wyniki badań ampułek w środowisku wodnym z zawartością 0,1 g/l Cl

Jak wyjaśnili autorzy pracy [3, 4], w stopie Boczwałoj po napromieniowaniu tworzy się mniejsza ilość, ale z większymi wymiarami pętli dyslokacyjnych w porównaniu ze stalami odpornymi na korozję. A to znaczy, że napromieniowanie nie powoduje tworzenia w stopie dużych barier dla ruchu dyslokacji w przypadku obciążenia elementów konstrukcyjnych. Stop Boczwałoj ma skłonność do uporządkowywania struktury z jednoczesnym tworzeniem fazy Ni2Cr. Podczas napromieniowania w temperaturze 300-350°C zachodzi tworzenie w strukturze stopu nadstruktury na poziomie uporządkowanym, co przyczynia się do powstawania lokalnych pól naprężeniowo-zniekształceniowych o różnym znaku, co warunkuje rekombinacyjny mechanizm anihilacji wad radiacyjnych.

Tabela 4

	Naprężenie	Wydłużenie	Wydłużenie				
Materiał	zniszczenia próbek	względne	równomierne				
	MPa	A ₅ , %	względne A _r , %				
	Fluens neutronów p	rędkich 0 ¹⁾					
Boczwałoj	760	17,0	14,0				
Stal 00H16N15M3B	Stal 00H16N15M3B 480		12,0				
Fluens neutronów prędkich 3,5 • 10 ²¹ n/cm ² (E > 0,1 MeV)							
Boczwałoj	950 ²⁾	6,5	5,5				
Stal 00H16N15M3B	700	1,2	0,6				
Fluens neut	ronów prędkich 4,5 • 1	0^{21} n/cm ² (E > 0,	1 MeV)				
Boczwałoj	1070 ²⁾	6,8	5,2				
Stal 00H16N15M3B	790	0,5	0,2				
¹⁾ badania próbek - świadków zostały dokonane drogą obciążenia wodą, na-							
grzewaną w autoklawie							
²⁾ próbki nie ulegały zn	iszczeniu						

Wyniki badań próbek rurkowych na zdolność "odkształcalną" w warunkach tzw. miękkiego obciążenia w reaktorze (T_{bad.} = T_{naprom.} = 300°C)



Rys.3. Wpływ napromieniowania w temperaturze 250-300°C na właściwości mechaniczne stali nierdzewnych (1, 4), stopu Boczwałoj (2, 3) i stali 15H2MNFA (5, 6): I, 2, 6 - wydłużenie względne A₅; 3, 4, 5 - umowna granica plastyczności R_{0.2}



Rys.4. Wpływ napromieniowania na wydłużenie względne równomierne stali 316LN (1) i stopu Boczwałoj (2) w zależności od temperatury

Jednak rozpatrywany stop ma poważną wadę, a mianowicie w sposób istotny obniżana jest jego odporność na kruchość radiacyjną wysokotemperaturową w temperaturach powyżej 500°C. Ale wysoka temperatura w warunkach pracy reaktorów elektrowni jądrowych może powstawać jedynie w sytuacjach awaryjnych.

Zapobieganie aktywacji materiałów w strefie aktywnej reaktorów drogą modyfikacji stosowanych materiałów prawdopodobnie, jak dotychczas, nie jest możliwe. Dlatego w różnych krajach szeroko prowadzone są badania zmierzające do opracowywania materiałów konstrukcyjnych o niskim aktywowaniu podczas promieniowania. Przy tym główny cel tych prac polega na wyeliminowaniu z dodatków stopowych, jak również domieszek niklu, kobaltu, molibdenu, niobu, tzn. pierwiastków bardzo silnie aktywowanych na skutek napromieniowania. Z tego powodu wzrosło zainteresowanie wanadem i stopami wykonanymi na jego bazie z chromem i tytanem, ponieważ czysty wanad zmniejsza swoją aktywność po napromieniowaniu do poziomu bezpiecznego już po okresie 5-10 lat. Główną barierą technologiczną na drodze do szerszego stosowania stopów V-Cr i V-Ti jest występujący deficyt wanadu oraz jego wysoka cena. Na ogół uważa się za perspektywiczne te materiały metalowe, które tracą nabytą aktywność promieniowania w ciągu 100 lat.

Również materiały przeznaczone na sprężyny elementów paliwowych i sprężyny dociskające zestawy paliwowe w kasetach reaktorów WWER, jak np. Zr-0,5Mo-0,5Cu, stal 08H18N10T w stanie zgniotu (odkształcenia) na zimno, stop Inconel X-750 i inne, już nie spełniają wzrastających wymagań odnośnie zdolności do pracy i niezawodności sprężyn.

Jednym z perspektywicznych materiałów dla wykonania tych sprężyn może być nowy stop HN40M5T2 GJBR (0,04-0,08% C; Si < 0,5%; 1,0-1,7% Mn; 17-19% Cr; 39-42% Ni; 4,5-5,5% Mo; 0,25-0,60% Nb; 1,8-2,55% Ti; 0,9-1,3% Al; 0,05-0,2% V; 0,005-0,008% B; Co < 0,02%; N < 0,05%; S < 0,02%; P < 0,02%) [3, 4]. Z tego stopu wzmacnianego dyspersyjnie i intermetalicznie produkowane są druty o średnicy 5 i 1,1-1,3 mm w stanie odkształcenia na zimno ze stopniem zgniotu 30-50%, których mechaniczne własności odpowiadają zalecanym wymaganiom technicznym (Rm > 1470 MPa, A > 2%). Wszechstronne badania sprężyn z tego stopu, w tym w warunkach długotrwałego napromieniowania neutronowego, wysokich temperatur i obciążeń, potwierdziły, że stop ten w sposób istotny przewyższa eksploatacyjne własności materiałów dotychczas stosowanych na sprężyny wewnętrznej instalacji reaktorów.

W ostatnich latach (1990-1997) opracowano szereg nowych perspektywicznych stopów cyrkonu przeznaczonych na koszulki elementów paliwowych, jak np. stop Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe (Rosja). W krajach zachodnich są to następujące stopy: w USA ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe), we Francji M4 (Zr-0,5Sn-0,6Fe-0,12O-0,3V) i M5 (Zr-1Nb-0,12O), w Japonii: NDA (Zr-0,1Nb-1Sn-0,27Fe-0,16Cr) i MDA (Zr-0,5Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,1Cr) [3, 4]. Cztery z tych stopów zawierają niob, ponieważ przez długoletnie doświadczenia eksploatacyjne zostało uzasadnione, że stopy cyrkonu z niobem mają istotną przewagę nad stopami innych układów, a głównie dotyczy to wyższej odporności na powolne pękanie wodorkowe. Biorąc pod uwagę inne właściwości, stopy z niobem również mają przewagę lub równorzędne właściwości odnośnie do innych stopów cyrkonu. Na ogół porównywanie stopów cyrkonu dokonywane jest według następujących głównych kryteriów [3, 4]:

- skłonności do korozji w nośniku ciepła, ocenianej na podstawie głębokości i charakteru utleniania stopu, jak również stopnia i charakteru nawodorowania,
- odkształcenia wywołanego pełzaniem radiacyjnym i wzrostem radiacyjnym, jak i na skutek procesów korozyjnych,
- odpornością na powstawanie pęknięć przy nawodorowaniu z uwzględnianiem oddziaływania produktów rozpadu radioaktywnego,
- korozji ciernej lub korozji na skutek stykania się elementów konstrukcyjnych.

W chwili obecnej poza ciągłym udoskonalaniem tradycyjnych stali austenitycznych i stopów odpornych na korozję według wzrastających wymagań techniki jądrowej, jak to przykładowo przedstawiono na rysunku 5, należy wyróżnić kilka kierunków opracowań nowoczesnych materiałów [5-7]. Przy tym główną uwagę poświęca się celowości stosowania opracowywanego materiału dla danej konstrukcji. W pierwszym rzędzie dokonuje się opracowania stopów wysokoniklowych z chromem ze względu na ich bezkonkurencyjność (w porównaniu z innymi materiałami), biorąc pod uwagę odporność na korozję powierzchniową w środowiskach aktywnych elektrowni jądrowych. W pracy [8] scharakteryzowano tego rodzaju stopy, które są już szeroko stosowane na rury i inne elementy w energetyce Stanów Zjednoczonych, krajach Europy Zachodniej i Japonii.

Stale austenityczne i stopy ciągle są ulepszane drogą unowocześniania metod ich produkcji i rafinacji. W produkcji rur stosowane są nowoczesne technologie jak np. metody izostatycznego prasowania półwyrobów przy produkcji rur. Metoda ta polega na bardzo drobnym granulowaniu stali w specjalnym urządzeniu drogą rozdrobnienia strugi metalu roztopionego na zestawie sit w atmosferze gazu ochronnego (np. argonu) i chłodzeniu granulek w rozpylonej wodzie. Następnie granulat jest odpowiednio sortowany w celu uzyskania jednolitych wymiarów, a po umieszczeniu w specjalnych szczelnych pojemnikach, wykonanych ze stali nierdzewnej, poddawany jest prasowaniu izotermicznemu. Z otrzymanych w ten sposób półwyrobów usuwa się w procesie skrawania materiał pojemnika i cienka warstwa materiału rodzimego, a następnie wykonuje się z niego rury na zwykłych walcarkach. Ponieważ proces technologiczny do chwili usuniecia materiału pojemnika z półwyrobu przebiega w atmosferze ochronnej, materiał granulek nie podlega utlenianiu i oddziaływaniu różnych szkodliwych substancji pochodzących od zewnętrznego medium, co dodatnio wpływa na jego jednorodność. Dlatego również struktura walcowanej rury jest bardzo jednorodna. Właściwości użytkowe uzyskanych w ten sposób rur, a pracujacych w środowiskach korozyjnych są istotnie wyższe niż rur wykonanych tradycyjnymi metodami. Ponadto w tym celu stosowane są również i inne metody metalurgiczne, polegające głównie na rafinacji stali i stopów austenitycznych.

Poza tym, tradycyjne stale austenityczne typu 18-10 nie odpowiadają już szeregu właściwościom eksploatacyjnym, które są pożądane od nowoczesnych materiałów i w chwili obecnej realizowane są prace zmierzające do udoskonalania stali o innych strukturach z podwyższoną wytrzymałością, odpornych na korozję, a zapewniające dobrą spawalność i obrabialność na drodze mechanicznej.

Z tego punktu widzenia została zwrócona szczególna uwaga na stale nierdzewne o strukturze martenzytycznej z tzw. regulowaną odwrotną przemianę $\alpha \leftrightarrow \gamma$ zachodzącą podczas odpuszczania [5, 6]. Opracowywania dotyczące stali tego rodzaju zostały podjęte już w latach 60. przez szwedzkie firmy "Avesta" i "Bofors", jak również i w innych krajach. Gwarantowana wytrzymałość tych stali w temperaturze 300°C osiąga nie mniej niż 700 MPa, a umowna granica plastyczności jest nie mniej niż 600 MPa. Stale te również charakteryzują się zadowalającą plastycznością i ciągliwością. Takie charakterystyki uzyskuje się na drodze zapewniania w strukturze po hartowaniu w temperaturach od 980–1050°C i odpuszczaniu w temperaturze 580–590°C do 25–30% stabilnego austenitu (rys. 5). Ponadto, wartość udarności powyższych stali w temperaturze pokojowej zbliżona jest do poziomu udarności tzw. stali reaktorowych perlitycznych, natomiast w temperaturach niskich jest ona znacznie większa (tabela 5).



Rys.5. Zmiana składu fazowego stali martenzytycznych uzyskanego podczas odwrotnej przemiany α↔γ na drodze odpuszczania (1` - stal 07H16N4B, 2`- stal 1H16N4B, 3`stal RMO szwedzkiej firmy "Bofors") i podczas nagrzewania do temperatury hartowania (1-3)

Jednak, jak to zostało ustalone na podstawie badań stali uzyskanych z pierwszych opracowań, a przykładowo wymienionych w tabeli 5, poza stala gatunku 07H16H4B nie są one w dostatecznym stopniu niezawodne jako materiał konstrukcji reaktorowych. W pierwszej kolejności dotyczy to odporności na pękanie korozyjne. Dlatego podczas opracowywania składu chemicznego i fazowego oraz technologii produkcji stali podstawowej, jak również kilku jej modyfikacji, zwłaszcza przeznaczonych do produkcji wyrobów spawanych, poddawanych obróbce cieplnej, dąży się do osiągniecia dużej odporności materiału podstawowego i jego połączeń spawanych na pękanie korozyjne i korozję międzykrystaliczną w "potencjalnych" środowiskach roboczych, odporności na pękanie wywoływane oddziaływaniem szczątkowych napreżeń hartowniczych i na kruchość cieplną. Poza wysoką podatnością do obróbki plastycznej i mechanicznej, jak również dobrą spawalnością materiału o znacznych grubościach została osiągnieta wysoka stabilność strukturalna stali w okresie długoletniej eksploatacji w temperaturach dochodzących do 350°C.

Tabela 5

			Własności mechaniczne						
Gatunek	Rodzaj	Obróbka cieplna	w temp. 20°C					w temp. 300°C	
Stall	ponabrykatu		R _m	R _{0,2}	Α	Ζ	KV,	R _m	R _{0.2}
			[MPa]		%		[MJ/m ²]	[MPa]	
248SV	Odkuwki, blacha	Hartowanie od temp. 1050°C, chłodzenie w po- wietrzu, odpusz- czanie w temp. 580°C, chłodze- nie w powietrzu	850	630	15	50	0,7	700	600
2RMO	Odkuwki	Hartowanie od temp. 980°C, chłodzenie w po- wietrzu, odpusz- czanie w temp. 590°C, chłodze- nie w powietrzu	850	630	15- 18	50	1,1	700	600
07H16N4B	Pręty walco- wane ¢ 30- 180 mm, od- kuwki ¢ 180- 400 mm, od- kuwki o ma-	Hartowanie od temp. 1040 - 1060°C, odpusz- czanie w temp. 640 - 660°C	900	750	13	50	0,6	-	650

Własności mechaniczne niektórych stali odpornych na korozję z regulowaną przemianą fazową

Po hartowaniu i odpuszczaniu stali 07H16H4B w temperaturze 650°C zawartość austenitu w jej strukturze nie przekracza 15% i występował on w stanie stabilnym (rys. 5). Zarówno za pośrednictwem precyzyjnego doboru składników stopowych, jak również technologii obróbki cieplnej uzyskuje się określone własności mechaniczne i technologiczne stali i, jak już zostało poprzednio zaznaczone, stabilność struktury w warunkach długotrwałej eksploatacji. Stałość strukturalna została osiągnięta na skutek powstawania stabilnego szczątkowego austenitu odpuszczania i termodynamicznie stałych węglików niobu (rys. 5). Przy zawartości niobu w stosunku do węgla wyżej, niż 3 (Nb : C > 3) stal 07H16N4B nie ulega sensybilizacji podczas spawania i w wyniku innych zabiegów technologicznych, a tzn., że nie jest ona skłonna do korozji międzykrystalicznej (rys. 6).



Rys.6. Wpływ temperatury odpuszczania i stosunku Nb : C na skłonność stali typu 16Cr-4Ni-Nb do korozji międzykrystalicznej (KMK): I – KMK nie ujawniono, II – występuje KMK, III – rozrzut wyników badań

Węgliki niobu charakteryzują się dużą stałością termodynamiczną w podwyższonych temperaturach i są odporne na oddziaływanie wodoru, a w strukturze materiału rodzimego rozkładają się dość równomiernie i występują głównie w postaci globularnych drobnoziarnistych cząsteczek (rys. 7 i 8). Na skutek tego niwelowana jest możliwość powstawania koncentratorów naprężeń i mikrokarbów powierzchniowych, jak również mikrokarbów wewnątrzstrukturalnych, jak to występuje na przykład w przypadku wytrącania się ostrokątnych węglików i azotków tytanu, wówczas gdy tytan stosuje się w celu stabilizacji stali, zwłaszcza stali o wysokiej wytrzymałości (rys. 9).



Rys.7. Rozkład węglików niobu na powierzchni złomu próbki ze stali 07H16N4B. Powiększenie 1000x



Rys.8. Rozkład Cr, Ni i Nb w warstwie przypowierzchniowej stali 07H16N4B (a) i fotografia wykonana w pochłoniętych elektronach (b): 1 – ferryt δ, 2 – węgliki NbC. Analiza przeprowadzona prostopadle do powierzchni próbki za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego CAMEBAX-MBX



Rys.9. Wtrącenia węgliko-azotków tytanu na powierzchni złomu stali 08H18N10T uszkodzonej na skutek pękania korozyjnego w środowisku wodnym obiegu pierwotnego reaktora: a) pow. 300x, b) pow. 1000x

Poza węglikami niobu stal odpuszczana w optymalnej temperaturze (tzn. 650°C) zawiera niezbyt dużą ilość węglików chromu (Cr, Fe)₂₃ C₆ (rys. 5), które nie rozpuszczają się podczas eksploatacji stali w temperaturach pracy materiału bloków energetycznych osiągających temperaturę dochodzącą do 350°C. Oprócz wyżej wymienionych, głównych składników fazowych, stal zawiera również bardzo nieznaczną ilość wysokotemperaturowego ferrytu δ (rys. 8), który zachowuje się podobnie w warunkach elektrochemicznych jak pozostały stabilny austenit.

Przeważnie w zależności od zawartości dodatków stopowych skład strukturalny stali tego typu, jak również stali dwufazowych wysokostopowych, określa się stosunkiem składników stopowych i w przybliżeniu można go ustalić na podstawie wykresu Schafflera (rys. 10).



Rys.10. Wpływ pierwiastków austenito- i ferryto-twórczych na strukturę stali chromowo-niklowej i chromowo-niklowo-molibdenowej (wykres A.L. Schafflera) Skład chemiczny, a zwłaszcza rozkład i zawartość składników stopowych w strukturze metalu i na granicach ziaren decyduje o jego stanie pasywnym, tzn. o odporności na różne rodzaje korozji. Właśnie na przykładzie stali o podwyższonej wytrzymałości, tzn. 07H16N4B, można zilustrować istotność tego stwierdzenia w powstawaniu elektrochemicznego stanu odkształconej stali stopowej głównie pod względem tworzenia warunków niezbędnych do zapoczątkowania i propagacji pęknięć korozyjnych.

A zatem, nawet nieznaczne przemieszczenia potencjału elektrodowego (na ~ 0,1 V) w kierunku anodowym ($E_{kor.} = 0,06$ V) wywołuje pękanie korozyjne stali w gorącym roztworze chlorkowym (rys. 11, 12a i 13a). Z powyższego wynika istotny problem – konieczność stosowania środków zaradczych w celu zapobiegania nawet nieznacznej polaryzacji anodowej wyrobów wykonanych z tej stali, a pracujących w określonych warunkach eksploatacyjnych.



Rys.11. Krzywa polaryzacyjna (1), czas do pękania korozyjnego próbek ze stali 07H16N4B (2) i intensywność przenikania wodoru przez próbkę w postaci membrany (3) badanej w 0,5% roztworze NaCl w temperaturze 98°C

87

Taka polaryzacja wywołuje nie tylko zapoczątkowanie procesu transkrystalicznego pękania korozyjnego (rys. 12) w materiale naprężonym lecz również w nienaprężonym, doprowadza do powstawania pittingów i wżerów, ponieważ potencjał elektrodowy przemieszcza się poza potencjał, w którym powstają pittingi. Właśnie "przebicie" warstewki pasywującej (głównie to może być Cr_2O_3 lub (Cr, Fe)₂ $O_3 \cdot NiO$) na skutek przepasywacji jej według chromu, tzn. przez zmianę jego wartości ($Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$) doprowadza do lokalnego rozpuszczania tej warstewki. W tych warunkach zachodzi tworzenie się protonów według tzw. "dyferencji-efektu", którego zasada nie jest jeszcze dokładnie uzasadniona, a które po rozładowaniu bardzo intensywnie absorbowane są

88 Właściwości i wytrzymałość eksploatacyjna materiałów i urządzeń...

w materiale, co zostało stwierdzone eksperymentalnie (krzywa 3 na rys. 11). Pękanie, głównie o charakterze międzykrystalicznym, stali zachodzi również na skutek bardzo głębokiej polaryzacji katodowej lecz polaryzacja tego rodzaju prawie nie jest możliwa w warunkach eksploatacyjnych, ponieważ przesunięcie potencjału musi sięgać powyżej 0,6 V.



x150

Rys.12. Charakterystyczne pęknięcia transkrystaliczne powstałe w stali 07H16N4B pod działaniem roztworu chlorkowego (a) oraz pęknięcia międzykrystaliczne powstałe w roztworze alkalicznym (b)



Rys.13. Fraktogramy powierzchni złomów próbek ze stali 07H16N4B badanych w roztworze chlorkowym (a), ługowym (b) i w powietrzu(c)

Jeszcze bardziej złożonym zagadnieniem jest zależność skłonności stali do pękania korozyjnego od polaryzacji w środowiskach ługowych.

Na przykład stal 07H16N4B z podwyższoną wytrzymałością ulega pękaniu korozyjnemu w trzech zakresach polaryzacji, tzn. katodowej (I), aktywno-pasywnego przejścia (II) i początku strefy transpasywacji (IV), gdy występuje proces powstawania pittingów (rys. 14-16).



Rys.14. Krzywe polaryzacyjne układów metal – 30% roztwór NaOH w temperaturze 98°C





Rys.15. Zależność czasu do pękania próbek ze stali wysoko odpuszczonej 07H16N4B w 30% roztworze NaOH (98°C) od polaryzacji przy próbach odkształcania z małą prędkością 10⁻⁷s⁻¹ (1) i przy obciążeniu statycznym z 0,9 R_{0.2} (2)



Rys.16. Widok próbek zniszczonych przy badaniach w 30% roztworze NaOH w temperaturze 98°C odkształcaniem z małą prędkością (10⁻⁵s⁻¹) i polaryzacją przy potencjałach: a) –1,0 V, b) –0,765 V, c) –0,60 V, d) –0,04 V, e) 0,165 V

Ponieważ potencjał tzw. korozji swobodnej jest zbliżony do zakresów krytycznych potencjałów II, największe niebezpieczeństwo powstawania pęknięć występuje na skutek nieznacznej polaryzacji anodowej. Dlatego w warunkach eksploatacyjnych energobloków z reaktorami PWR najczęściej zachodzi pękanie międzykrystaliczne elementów wykonanych ze stali typu 18Cr-10Ni lub stopów wysokoniklowych np. Inconel 600, Incoloy 800 lub Inconel X-750 nawet przy niezbyt dużym stężeniu ługów występujących na powierzchniach tych elementów [9-12].

O przeważającym procesie utleniania na granicach ziaren wymienionych wyżej stali austenitycznych, jak również austenitycznych stali martenzytycznych, np. typu 16Cr-4Ni-Nb, świadczą wyniki badań elektrochemicznych, metalofizycznych i metalograficznych, których przykładem może być np. przebieg rozkładu tlenu, chromu i niklu w powierzchniowej warstewce stali 07H16N4B przedstawiony na rysunku 17.



Rys.17. Fotografia złomu uzyskana w elektronach pochłoniętych (a) i fotografie w promieniowaniu charakterystycznym dla tlenu (b), chromu (c) i niklu (d) mikrostrefy w obrębie ziaren sąsiadujących powierzchni utlenionej stali 07H16N4B. Powiększenie 700x

Jednak bez polaryzacji zewnętrznej, nawet w warunkach wysokich obciążeń i ich zmiany (z odtwarzaniem zmiany parametrów roboczych urządzeń energetycznych, tzn. temperatury od 25°C do 350°C przy jednoczesnej zsynchronizowanej zmianie naprężeń), najwyższą wartość umownej granicy wytrzymałości uzyskano dla stali 07H16N4B, która według własności mechanicznych jest porównywalna z dwoma gatunkami stali, stosowanymi dotychczas na różnego rodzaju elementy obciążone (rys. 18 i 19).





Do badań zostały użyte próbki rurkowe i stanowisko z programowaną zmianą parametrów, tzn. temperatury i naprężeń. Stal 07H16N4B wysokoodpuszczona zachowuje dostatecznie wysoką odporność na pękanie korozyjne w bardzo usztywnionych warunkach naprężeniowych, co występuje przy badaniach próbek w postaci belki z wstępnie wywołanym pęknięciem zmęczeniowym.

Nawet dla metalu wszystkich stref połączeń spawanych (tzn. materiału podstawowego, wokół linii wtopienia i strefy wpływu ciepła spawania) progowy współczynnik intensywności naprężeń K_{lscc} podczas badań we wrzącym roztworze chlorkowym nie był mniejszy niż 112 MPa√m. Zbadany został również wpływ trzech sposobów spawania na zachowanie się połączeń z powierzchniowymi defektami typu mikropęknięć.

Sposoby spawania zostały dobrane na podstawie badań wstępnych kilku jego rodzajów, jak również zmian parametrów spawania z punktu widzenia osiągnięcia optymalnych charakterystyk mechanicznych i technologicznych połączeń spawanych blach o grubości do 25 mm (tabela 6). Bez względu na niektóre różnice określone zawartością dodatków stopowych (tabela 7, rys. 20) i faz, jak również rozkładu naprężeń szczątkowych po wysokim odpuszczaniu połączenia spawane posiadały prawie jednakową odporność na pękanie korozyjne.

Tabela 6

93

Rodzaj obróbki cieplnej blachy o grubości 25 mm, warunki spawania i rodzaj obróbki cieplnej płyt spawanych ze stali 07H16N4B oraz własności mechaniczne

Numer	Obróbka	Sposób	b Obróbka	Własności mechaniczne				
próbki	blachy	spawania	ciepina płyty	R _m	$R_{0,2}$	A	Z	KCV
1	Hartowanie 1050°C, 1 h, olej	TIG, V _s = 9 m/h, I = 180 A	Odpuszczanie w temp. 650°C, 5 h	1008	830	15	57	0,8
2	Odpuszcza- nie w temp. 650°C, 2 h	Łukowe, V _s = 9 m/h, I = 140 A	Hartowanie 1050°C, odpusz-czanie w temp. 650°C, 2 h	1006	870	14	53	0,7

Tabela 7

Charakterystyczny skład chemiczny stali 07H16N4B, drutu spawalniczego i stref połączeń spawanych (nr 1 i 2 próbek – według tabeli 6). Analizę przeprowadzono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego CAMEBAX-MBX

Ma	teriał, sposób i warunki spawania różnych stref połączeń	Zawartość pierwiastków (% mas.)			
		Cr	Ni	Nb	
Mater	riał podstawowy ¹⁾	15,38	4,26	0,37	
Drut spawalniczy ²⁾		15,70	4,23	0,07	
Nr 1	Materiał strefy wpływu ciepła	15,40	3,90	0,40	
	Spoina (ziarno)	15,90	3,90	0,10	
	Spoina (faza w granicach ziaren)	17,20	2,90	0,11	
Nr 2	Materiał strefy wpływu ciepła	15,40	4,0	0,40	
	Spoina	15,10	4,0	0,13	
¹⁾ Zawiera również (% mas.): 0,08 C; 0,39 Si; 0,06 Cu; 0,008 S; 0,013 P ²⁾ Zawiera również (% mas.): 0,10 C: 0,35 Mp; 0,35 Si; 0,06 Cu; 0,004 S; 0,010 D					
2011	1010 1011102 (70 mas.). 0, 10 C, 0,35 Win, 0,35 SI, 0,0	o Cu, 0,004	5, 0,01	٥P	





Rys.20. Rozkład dodatków stopowych w warstwie przypowierzchniowej stref połączeń spawanych stali 07H16N4B wykonanych według sposobów podanych w tabeli 6: a) próbka 1; b) próbka 2. Odcinki 1 i 2 odpowiednio na centralnym wykresie. Analiza dokonana za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego CAMEBAX-MBX

Uwzględniając wyniki dokonywanych rodzajów badań – elektrochemicznych, mechanicznych, metalograficznych, metalofizycznych i innych, jak również zachowanie się elementów wykonanych ze stali 07H16N4B w warunkach pracy szeregu urządzeń energetycznych oraz specjalnych badań atestacyjnych, przeprowadzonych w jednostkach naukowo-badawczych, stal 07H16N4B została zamieszczona w krótkim wykazie stali unifikowanych, przeznaczonych do wykonywania elementów dla techniki jądrowej [5, 6]. Dla wyrobów spawanych obowiązująca jest w trakcie procesu obróbka cieplna w celu zmniejszenia naprężeń szczątkowych do poziomu bezpiecznego i dla ujednorodnienia struktury połączeń spawanych. Stal ta jest dobrze spawalna bez podgrzewania metodą TIG zarówno ręczną, jak i automatyczną, a także pod warstwą topnika o grubościach do 150 mm.

W wyniku badań szeregu stali przemysłowych o praktycznie jednakowych własnościach mechanicznych zostało ustalone, że w wodzie o temperaturze do 300°C jedynie stal 07H16N4B po wysokim odpuszczaniu nie wykazywała skłonności do pękania korozyjnego nawet przy obciążeniach próbek płaskich do 1,1 R_{0,2}. Jednak po niskim odpuszczaniu w temperaturze 300°C ($R_m = 1270$ MPa, $R_{0,2} = 1160$ MPa, A = 10%, Z = 42%) stal ta ulegała pękaniu nawet przy naprężeniach 0,5 $R_{0,2}$. Dlatego w tym stanie stal ta została zalecona jedynie do wykonywania elementów pracujących w środowiskach obojętnych, lecz przy oddziaływaniu znacznych naprężeń ściskających (wałki, koła zębate, segmenty zębate, itp.).

Skutki stosowania nowoczesnych, odpornych na korozję stali o podwyższonej wytrzymałości zamiast austenitycznych stali typu 18-10 są następujące:

- zmniejszenie zużycia materiału podczas wykonywania wyrobów o jednakowej wytrzymałości,
- zmniejszenie ceny materiału,
- zwiększenie trwałości wyrobów,
- zmniejszenie ciężaru i gabarytów produkowanych wyrobów.

Literatura

- [1] Amajew A.D., Gorynin I.W., Ignatow W.A. i inne: Radiacionnostojkije stali dla korpusow wodo-wodianych rieaktorow. Trudy mieżdynarodnoj konf. po radiacionnom matieriałowiedieniju, t. 1 (22-25 maj 1990, Ałuszta), Charkow 1990, 106-122.
- [2] Gorynin I.W., Rybin W.W., Karzow G.P. i inni: Sozdanije i sowierszenstwowanije stalej dla korpusow rieaktorow atomnych eniergieticzeskich ustanowok s wodoj pod dawlienijem. Woprosy matieriałowiedienija 1999, 3(20), 63-85.
- [3] Sołomim M.I. i inni: Rozrabotka pierspiektiwnych konstrukcjonnych matieriałow dla AES. Woprosy atomnoj nauki i techniki. Ser. FRP i RM 1999, Wyp. 3(75), 3-26.
- [4] Sołomim M.I. i inni: Nowyje konstrukcjonnyje materiały aktywnych zon jadiernych eniergieticzeskich ustanowok. Fizyka i chimija obrabotki matieriałow 2001, 4, 17-27.
- [5] Korrozionnostojkije stali i spławy dla oborudowanija i truboprowodow AES. Pod red. R.K. Melechowa. Naukowa dumka, Kijew 1983, 144.
- [6] Azbukin W.G., Gorynin W.I., Pawłow W.N.: Perspiektiwnyje korrozionno-stojkije matieriały dla oborudowanija i truboprowodow AES. CNII KM Prometej, Sankt-Peterburg 1998, 118.
- [7] Zvezdin Yu.I., Azbukin W.G., Vishkaryev O.M. et al.: Effects of Performance Factor on Damage of NPP Main Equipment Structural Materials. Proc. of Symp. on Plant Aging 1995, Sapporo Japan, 1995, 25-40.

- [8] Melechow R., Tubielewicz K.: Materiały stosowane w energetyce jądrowej. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, 229.
- [9] Danko J.C.: Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue in Reactor Coolant Piping. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion ASM International Material Park 1987, 233-265.
- [10] Danko J.C.: Corrosion in the Nuclear Power Industry. ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion ASM International Material Park 1987, 927-959.
- [11] Olivera J.J., Pierrej J.L.: Failure of Inconel X-750 Bolts of Internals of the Chooz-A Nuclear Power Plant. Proc. of the 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nucl. Power Systems – Water Reactors (6-10 Aug. 1989, Jekull Island, Georgia, USA), 1990, 11-12 ÷ 11-31.
- [12] Miglin B.P., Miglin M.T., Sato T., Aobi K.: Stress Corrosion Cracking of Commercial-Grade Alloy 718 in Pressurized – Water – Reaktor Primary Water. Ibid, 11-32 ÷ 11-44.
- [13] Tubielewicz K., Melechow R., Dudek P.: Metodyka badania materiałów metalowych na ich skłonność do pękania korozyjnego. Prace Naukowe. Wychowanie techniczne. WSP, Częstochowa 1999, 3, 23-56.
- [14] Tubielewicz K.: Zastosowanie stopów tytanu. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Opolskiego, Nauki techniczne nr 25, s. 154-159.
- [15] Tubielewicz K.: Energetyka jądrowa ograniczenia materiałowe. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Opolskiego. Nauki techniczne nr 25, s. 145-150.
- [16] Tubielewicz K., Zaborski A.: Specyfika łączenia (spawanie) stopów tytanu. Technologia i automatyzacja montażu nr 2/3/2007, s. 93-99.
- [17] Tubielewicz K., Melechow R., Tubielewicz M.: Cyrkon jako materiał przyszłości. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Opolskiego. Nauki techniczne 2006, s. 179-190.
- [18] Tubielewicz K., Melechow R.: Stress Corrosion Cracking of Titanium Aloy Werdments. Mechanics 2002, Rzeszów, July 2002, s. 315-320.
- [19] Tubielewicz K., Błaszczuk W., Melechow R.: Technologiczne właściwości cyrkonu. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, seria monografie nr 84, s. 91.

6. PODSUMOWANIE

W pracy zbiorowej omówiono zasady konstrukcji, warunki pracy stosowanych urządzeń przewodów rurowych energobloków, elektrowni jądrowych z reaktorami wodno-ciśnieniowego i wodno-wrzącego, jak również zasady doboru materiałów konstrukcyjnych do wykonania elementów i zespołów ulegających degradacji i uszkodzeniom wskutek czynników mechanicznych, zmęczeniowych, korozyjnych, cieplnych oraz napromieniowania neutronowego.

Określono przyczyny degradacji materiałów i charakterystyczne uszkodzenia elementów konstrukcyjnych występujących w warunkach pracy reaktorów, przewodów rurowych, wytwornic pary, turbin parowych, turbo generatorów, jak również urządzeń pomocniczych i kontrolnych. Przedstawiono również dane uzyskane z doświadczeń przemysłowych dotyczące degradacji materiałów i szczególnych przypadków uszkodzeń szeregu elementów i zespołów urządzeń elektrowni jądrowych.

Przeanalizowano sposoby zapobiegania uszkodzeniom i degradacji materiałów, jak i sposoby wykonywania zabiegów remontowych i wymiany niektórych elementów lub zespołów urządzeń energetycznych. Omówiono sposoby wymiany i remonty elementów uszkodzonych, a także wskazano na środki zaradcze zmierzające do zapobiegania ich awariom po określonym czasie eksploatacji.

Wskazano środki techniczne służące do opracowywania i stosowania nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych, mających na celu podwyższenie wytrzymałości na obciążenia długotrwałe w warunkach oddziaływania agresywnego środowiska – promieniowania i innych czynników powodujących degradację materiałów.

Ponadto przedstawiono wytyczne dotyczące zastosowania perspektywicznych materiałów opracowanych specjalnie dla energetyki jądrowej.

WŁAŚCIWOŚCI I WYTRZYMAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNA MA-TERIAŁÓW I URZĄDZEŃ DLA ENERGETYKI JĄDROWEJ

Streszczenie

W drugiej części monografii przeanalizowano sposoby zapobiegania uszkodzeniom i degradacji materiałów, jak i sposoby wykonywania zabiegów remontowych i wymiany niektórych elementów lub zespołów urządzeń energetycznych.

Omówiono sposoby wymiany i remonty elementów uszkodzonych, a także wskazano na środki zaradcze zmierzające do zapobiegania ich awariom po określonym czasie eksploatacji. Wskazano środki techniczne służące do opracowywania i stosowania nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych, mających na celu podwyższenie wytrzymałości na obciążenia długotrwałe w warunkach oddziaływania agresywnego środowiska – promieniowania i innych czynników powodujących degradację materiałów.

Ponadto przedstawiono wytyczne dotyczące zastosowania perspektywicznych materiałów opracowanych specjalnie dla energetyki jądrowej.

OPERATIONAL PROPERTIES AND LIFE OF MATERIALS AND EQUIPMENT FOR NUCLEAR POWER INDUSTRY

Abstract

In the second part of the monograph the methods of prevention against damages and degradation of materials as well as the methods of repairs and replacement of some of the components or power assemblies, were analyzed. Methods of replacement and repairs of damaged components as well as preventive measures aiming at their protection against failures after specified time of operation were discussed.

Technical means used for development and application of state-ofthe-art materials used to increase resistance to long-term load and in conditions of aggressive environment of radiation and other factors causing material degradation were presented.

Besides, guidelines for use of future materials developed especially for nuclear power industry were given.





ISBN: 978-83-60708-40-8