

Литература

1. **Ворошнин, Л.Г.** Борирование стали / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович. – М : Металлургия, 1978. – 240 с.
2. **Ворошнин, Л.Г.** Структура сплавов системы Fe–В / Л.Г. Ворошнин [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1970. – № 9. – С 14–17.
3. **Помельникова, А.С.** Особенности структурных превращений, происходящих при образовании кристаллической структуры боридов в сталях / А.С. Помельникова, М.Н. Шипко, М.А. Степович / *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2011. – № 3. – С. 99–106.
4. **Крукович, М.Г.** Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов. – М.: Физматлит, 2010. – 384 с.
5. **Kuchrieva, N.G.** Badania wpływu składu proszków na strukturę i budowę fazową warstw borowanych dyfuzujnie / N.G. Kuchrieva, [et al.] // *Nowoczesne procesy obróbki cieplnej w produkcji narzędzi, Kraków–2010.* – *Surface Engineering.* – 2010. – № 4. – P. 49–58.

УДК 621.793

М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ, д-р техн. наук,
А.С. ПРЯДКО (ОИМ НАН Беларуси),
И.Л. ПОБОЛЬ, д-р техн. наук,
А.И. ПОБОЛЬ (ФТИ НАН Беларуси),
И.Р. ШЕГЕЛЬМАН, д-р техн. наук,
А.В. РОМАНОВ (ФГБОУ ВПО «ПетрГУ», г. Петрозаводск)

НАНЕСЕНИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЧУГУН С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ МЕТОДОМ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Введение. Необходимость создания современного транспортно-упаковочного комплекта (ТУК) для длительного хранения и транспортирования отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов ВВЭР-1000/1200 вызвана рядом причин. Используемые ТУК-10 и ТУК-13 для ОЯТ ВВЭР-1000 и транспортные средства для их пе-

ревозки были созданы более 50 лет назад, по заключению специалистов ОАО «КБСМ» практически исчерпали проектный ресурс и не отвечают современным требованиям безопасности, в том числе требованиям МАГАТЭ [1, 2]. Характеристики тепловыделяющих сборок, которые будут использоваться в реакторах ВВЭР-1000/1200, существенно превышают параметры традиционных сборок. Используемые комплекты для хранения и транспортирования достаточно дорогостоящие. Их замена по причине естественного старения потребует значительных финансовых затрат.

Для создания перспективного ТУК экономически наиболее целесообразным является использование высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ВЧШГ) [2]. Этот материал подтвердил высокую надежность многолетним использованием в ТУК зарубежных производителей. Одним из проблемных вопросов является создание коррозионно-стойкого покрытия, которое необходимо нанести на ВЧШГ. Покрытие должно быть устойчивым к многократному воздействию дезактивирующих растворов на наружные, внутренние и торцевые поверхности корпуса контейнера, в том числе, соприкасающиеся с уплотнениями внутренней и наружной крышек. Анализ известных высокотехнологичных и относительно дешевых покрытий (лакокрасочных, полимерных, керамических) показал, что они не могут в полной мере обеспечить требования к покрытию для ТУК, так как не сочетают в себе необходимые механические свойства и стойкость при дезактивации.

Анализ применяемых и перспективных материалов. Особенностью ВЧШГ является наличие на поверхностях отливки выступающих зерен графита, что вызывает необходимость разработки особых требований к надежности сцепления наносимого покрытия, а также к пористости покрытия и устойчивости к радиационному воздействию.

Нами исследуется проблема нанесения коррозионностойкого покрытия на поверхность корпуса контейнера, выполненного из ВЧШГ. Наиболее важным для достижения требуемых механических свойств такого чугуна является получение правильной шаровидной формы графита, формирование которой зависит от ряда факторов (состав металла, условия модифицирования, температура модифицирования, шихтовые материалы и др.). Основные физические свойства ВЧШГ отличаются от свойств других видов чугуна. В

частности, коэффициент термического расширения ВЧШГ несколько выше, а теплопроводность – ниже, чем у серого чугуна. При выборе метода нанесения коррозионностойкого покрытия на изделие из ВЧШГ важно избежать деградации механических свойств основного материала в результате термического воздействия на ВЧШГ.

В общем виде основные требования к покрытию ТУК на основе ВЧШГ включают [3]:

- покрытие должно наноситься на высокопрочный чугун с шаровидным графитом марки ПК-1 (ТУ 11306-004-00212179-2001);
- толщина покрытия должна быть не менее 1 мм;
- пористость покрытия – закрытая (не более 4 %);
- адгезионная прочность – не менее 10 МПа;
- число дезактиваций за период эксплуатации – до 200 раз;
- интегральная поглощенная доза по гамма-излучению за 50 лет – $3 \cdot 10^9$ рад, флюенс быстрых нейтронов ($E_n > 0,1 \text{ МэВ}$) за 50 лет эксплуатации – $4 \cdot 10^{14} \text{ Н/см}^2$;
- рабочей средой является: воздух, гелий, вода, щелочные и кислотные дезактивирующие растворы;
- срок службы – 50 лет.

При использовании на ФГУП «Горно-металлургический комбинат» (г. Железногорск, РФ) дезактивирующих растворов (щелочно-го десорбирующего: $50,0 \pm 5$ г/л NaOH + $0,5 \pm 0,1$ г/л KMnO_4 , а также кислого десорбирующего: $30,0 \pm 5$ г/л HNO_3 + $2,0 \pm 0,5$ г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) защита чугунных отливок из ВЧШГ может быть обеспечена только при нанесении на поверхность покрытия из нержавеющей стали. При выборе конкретного метода нанесения защитного слоя нержавеющей стали не допускается деградация механических свойств основного материала в процессе нанесения покрытия.

Принимая во внимание возможность нагрева поверхности корпуса контейнера до температуры 125 °С, выбор материала коррозионностойкого покрытия должен учитывать свойства основы. Существует достаточно много материалов, обладающих высокими защитными свойствами. С точки зрения минимизации затрат целесообразно применять нержавеющую аустенитную сталь. В зависимости от исходного структурного состояния ВЧШГ разность коэффициентов термического расширения чугуна и нержавеющей аустенитной стали может составлять от 20 до 80 %.

Оборудование и методики исследований. В процессе апробирования и сопоставления возможных методов газотермического нанесения покрытия нами установлено, что наиболее целесообразно для ТУК с корпусом из ВЧШГ использовать методы, основанные на распылении проволочных материалов. Технологии изготовления, восстановления, упрочнения и защиты быстроизнашивающихся деталей машин и элементов конструкций, использующие распыление проволоки, хорошо зарекомендовали себя при восстановлении деталей машин и механизмов общемашиностроительного профиля.

Одним из способов повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик покрытий, нанесенных методом традиционной металлизации, является повышение скорости полета частиц напыляемого материала за счет нагрева распыляющего газа непрерывным источником энергии, при этом максимальную скорость истечения газовой струи можно получить путем использования сверхзвукового сопла Лавала. В отличие от классической схемы электродуговой металлизации, при гиперзвуковой металлизации (ГМ) распыление жидкого металла, образующегося в результате теплового воздействия электрической дуги на торцы двух проволочных электродов, проводится струей продуктов сгорания пропано-воздушной смеси (рисунок 1, а).

Созданы установки активированной электродуговой металлизации, которые обеспечивают достижение сверхзвуковых скоростей движения распыляющего потока [4]. Разработанная малогабаритная камера сгорания пропано-воздушной смеси оригинальной конструкции [5] позволила создать ручной аппарат с более высокими динамическими параметрами распыляющего потока (скорость 1300–1500 м/с), что и обусловило название процесса – «гиперзвуковая металлизация» (ГМ) (рисунок 1, б). Установка обеспечивает производительность 19 кг/ч при распылении стальных проволок диаметром 2 мм.

Скоростной напор потока при ГМ втрое больше, чем при плазменном напылении. Это позволяет частицам расплавленного металла двигаться в потоке со скоростью около 500 м/с и формировать покрытия, имеющие плотность до 97 %, и при этом вдвое выше прочность сцепления с подложкой по сравнению с ЭДМ. Для ГМ могут использоваться проволоки из различных металлов – сталь, цинк, алюминий, бронза, медь, никром, а также их сочетание. Кро-

ме того, применяются и порошковые проволоки. Вследствие особенностей процесса ГМ-покрытия устойчивее против трещинообразования при увеличенной толщине в сравнении с газопламенными и плазменными. Для плазменных покрытий резко возрастает вероятность растрескивания при толщине свыше 0,7 мм за счет дополнительного нагрева плазменной струей. ГМ-покрытия гораздо устойчивее к этому дефекту. Возможно нанесение покрытия толщиной 0,5–7,0 мм, при этом уровень термических напряжений не приводит к образованию трещин.

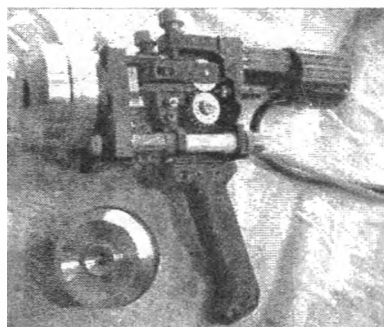
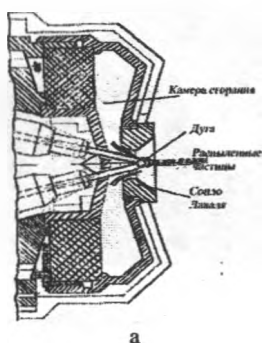


Рисунок 1 – Принципиальная схема распылительной головки гиперзвукового металлизатора (а) и внешний вид ручного металлизатора установки ГМ (б)

В экспериментах использована проволока толщиной 1,6 мм из стали 08Х19Н9Т. Адгезионную прочность покрытий, полученных газотермическим напылением, исследовали с помощью штифтового метода, заключающегося в отрыве штифта от нанесенного слоя нормально приложенной нагрузкой. Методика включает следующие основные операции: подготовка образцов для напыления; нанесение покрытия на штифт; определения на разрывной машине усилия отрыва покрытия и определение его адгезионной прочности.

Штифтовой метод оценки прочности сцепления дает возможность быстрого получения результатов с достаточно высокой точностью. Образцы для определения адгезионной прочности штифтовым методом изготавливались из стали 45 (рисунок 2). Образец состоит из трех деталей: фланец-подложки 1, штифта 2 и корпуса 3. Штифт, выполненный в виде конуса с отверстием, устанавливается

в фланец-подложке, на которую наносится покрытие. Корпус предназначен для жесткой фиксации штифта в фланец-подложке и для установки образца в приспособлении для напыления (рисунок 2). Приспособление закрепляется в патроне токарного станка и позволяет наносить покрытия на выбранном режиме напыления или материале сразу на несколько образцов, что повышает точность получаемых результатов. После установки и фиксации в корпусе торец штифта обрабатывается совместно с поверхностью фланец-подложки для формирования ровной поверхности под напыление.

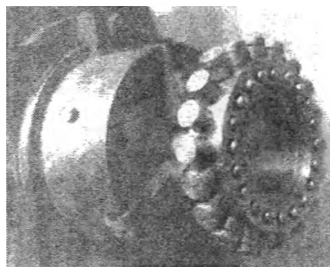
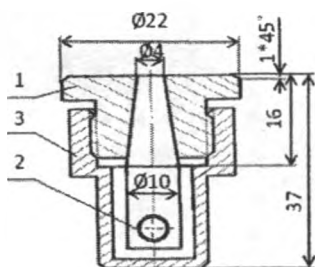


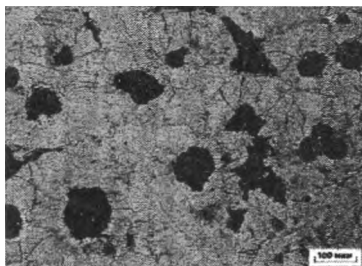
Рисунок 2 – Образец для измерения адгезионной прочности штифтовым методом и приспособление с 20 образцами

Непосредственно перед процессом нанесения покрытия проводили предварительную подготовку поверхности образцов под напыление, заключающуюся в удалении оксидной пленки и жировых загрязнений и струйно-абразивной обработке чугушной колотой дробью. После формирования покрытия фланец-подложку со штифтом извлекали из корпуса и устанавливали в устройство, включающее приспособление для установки образца, динамометр для определения усилия отрыва и гидропривод для приложения усилия.

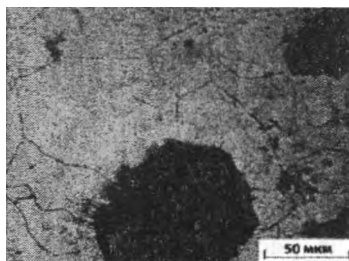
Структуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP при увеличении 500–10000. Микрорентгено-спектральный анализ (MPCA) образцов проводился на рентгеновском микроанализаторе LEO 1455VP / «Cambridge Instruments» с энергодисперсионным детектором «Röntec».

Исследование покрытий из стали на чугуне. Микроструктура исходного ВЧШГ марки ПК-1 (рисунок 3) представляет собой

включения шаровидного графита в ферритной матрице. Средний размер ферритного зерна соответствует 3 баллу (111 мкм) по ГОСТ 5639, средний размер графитовых включений составляет ~100 мкм, микротвердость феррита чугуна 2,1 ГПа.



×100



×400

Рисунок 3 – Микроструктура чугуна. Феррит, графит шаровидный

Толщина нанесенного покрытия составляет ~1 мм. Измерение прочности соединения покрытия с основой показали, что достигнута достаточно высокая величина адгезии (более 30 МПа). На рисунке 4 показан поперечный шлиф образца из чугуна с покрытием.



Рисунок 4 – Поперечный шлиф образца из ВЧШГ (нижняя часть) с покрытием из стали 08Х19Н9Т (образец не травлен)

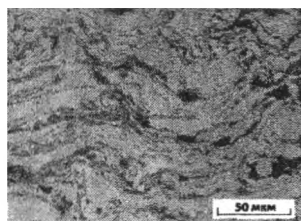
Отличительной особенностью ВЧШГ как в исходном состоянии, так и после нанесения покрытия из стали 08Х19Н9Т, является весьма компактная, близкая к шаровидной форма включений графита, имеющая наименьшее отношение поверхности к объему и в наи-

меньшей степени ослабляющая рабочее сечение отливки. Шаровидная форма включений графита не оказывает такого сильного надре- зывающего действия на металлическую основу, как пластинчатая форма, и способствует уменьшению концентрации напряжений во- круг включений графита. Отчетливо видно отсутствие термическо- го воздействия в процессе нанесения покрытия из стали 08X19H9T, влияющего на структуру ВЧШГ и размеры включений шаровидного графита не только в теле образца (вдали от поверхности), но и на самой покрываемой стальной поверхности. Граница между нанесен- ным слоем и основой однородная, дефекты на границе отсутствуют.

Покрытие из стали 08X19H9T на чугуна имеет слоистую струк- туру, состоящую из тонких слоев фазы серого цвета в светлой мат- рице (рисунки 5, 6). Слои в поперечном сечении шлифа расположе- ны волнообразно. Такие структуры характерны для всех способов нанесения металлических покрытий с расплавлением осаждаемого материала. Серая фаза представляет собой, по всей видимости, кар- бид на основе хрома и железа. Об этом свидетельствуют данные микрорентгеноспектрального анализа, которые показывают повы- шенное, по сравнению с матрицей, содержание хрома и углерода в серой фазе (рисунок 7). Микротвердость данной карбидной фазы на- много выше твердости матричной фазы (2–2,2 ГПа) и составляет 6–10 ГПа.

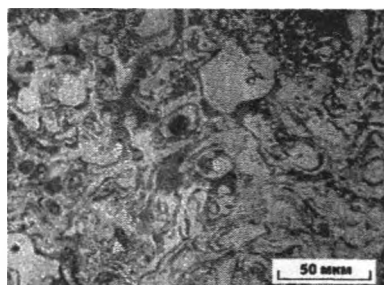


×100



×400

Рисунок 5 – Микроструктура поперечного сечения покрытия из стали 08X19H9T (шлиф не травлен)



×400

Рисунок 6 – Микроструктура слоя из стали 08X19N9Т вблизи поверхности покрытия (шлиф не травлен), карбидная фаза в матрице

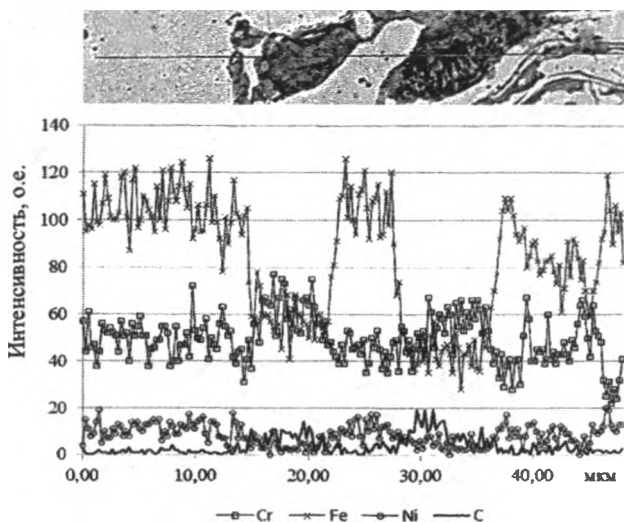


Рисунок 7 – Микрорентгеноспектральный анализ структурных элементов покрытия из стали 08X19N9Т

Микроструктуры зоны контакта покрытия и чугуновой основы представлены на рисунках 8 и 9. Зона контакта покрытия с чугуном на большей части своей протяженности содержит повышенное по сравнению с чугуновой основой количество шаровидного графита (рисунок 8). Максимальная ширина зоны, в которой наблюдается

повышенное содержание графита, достигает 450 мкм. Графит в данной зоне находится в частично измельченном состоянии и образует прерывистую прослойку между покрытием и основой. Ширина этой прослойки достигает 30 мкм.

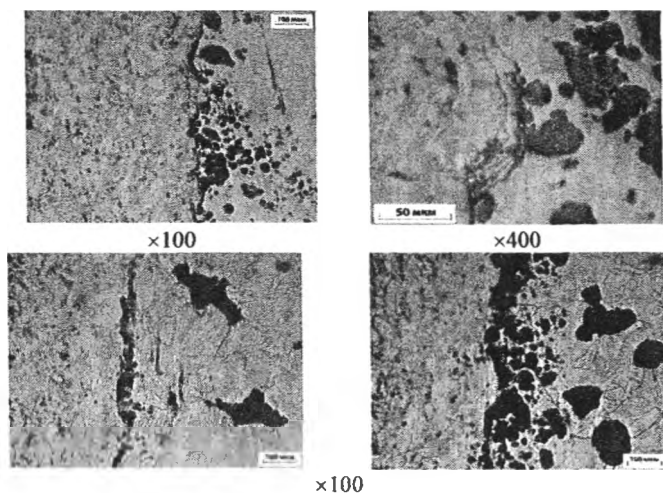


Рисунок 8 – Микроструктура зоны контакта покрытия и основы из чугуна (поперечное сечение), прослойка с высоким содержанием графита

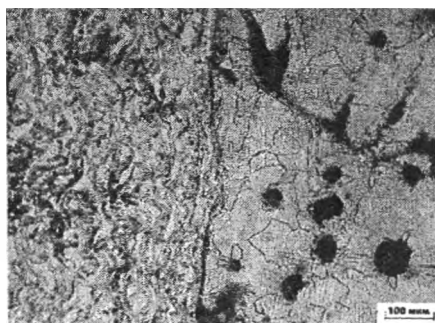


Рисунок 9 – Микроструктура зоны контакта покрытия и основы из чугуна (поперечное сечение). прослойка между основой и покрытием отсутствует

Отдельные участки контактной зоны не имеют отмеченных выше структурных особенностей. Переходная зона и графитовая прослойка на данных участках отсутствуют, наблюдается резкая смена структур основы и покрытия (рисунок 9).

Полученные результаты апробированы при разработке технологии нанесения покрытия для опытного образца контейнера ТУК-146 (разработчик ОАО «КБСМ»), созданного в рамках реализации комплексного проекта: «Создание ресурсосберегающего производства экологически безопасного транспортно-упаковочного комплекта для перевозки и хранения отработавшего ядерного топлива», ставшего победителем конкурса и финансируемого Министерством образования и науки Российской Федерации и ОАО «Петрозаводскмаш».

Заключение

В Республике Беларусь разработан способ гиперзвуковой металлизации и технические средства для его реализации, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики систем основа – покрытие.

Проведенные исследования по нанесению покрытия из стали 08X19H9T на высокопрочный чугун с шаровидным графитом методом гиперзвуковой металлизации показали:

- шаровидная форма графита не оказывает сильного надрезывающего действия на металлическую основу и способствует уменьшению концентраций напряжений вокруг включений графита;
- отсутствует термическое воздействие на структуру ВЧШГ и размеры включений графита;
- граница между нанесенным слоем и основой однородная и дефекты на границе отсутствуют;
- материал нанесенного слоя имеет плотную слоистую структуру;
- достигнута достаточно высокая прочность соединения покрытия с основой;
- пористость в покрытии практически не выявляется.

Оборудование и технология гиперзвуковой металлизации могут применяться для нанесения покрытий при изготовлении современных транспортных упаковочных комплектов для длительного хранения и транспортирования отработавшего ядерного топлива.

Литература

1. Опыт ОАО «КБСМ» по разработке схемно-конструктивных решений перспективного контейнера для хранения и транспортирования ОЯТ ВВЭР / В.Д. Гуськов [и др.] // Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики: материалы 6-й Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 21–23 мая 2008 г. / Концерн Росэнергоатом. – Москва, 2008. – С. 736–740.

2. Новые технические решения по созданию транспортного упаковочного комплекта для хранения и транспортирования ОЯТ ВВЭР-1000 с повышенными характеристиками / В.Д. Гуськов [и др.] // Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики: материалы 8-й Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 23–25 мая 2012 г. / Концерн Росэнергоатом. – Москва, 2012. – С. 223–224.

3. Васильев, А.С. Создание ресурсосберегающего производства экологически безопасного транспортно-упаковочного комплекта для перевозки и хранения отработавшего ядерного топлива / А.С. Васильев, И.Р. Шегельман, А.В. Романов // Наука и бизнес: пути развития. – 2012. – № 1(07). – С. 62–65.

4. Белоцерковский, М.А. Активированное газопламенное и электродуговое напыление покрытий проволочными материалами / М.А. Белоцерковский, А.С. Прядко // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 12. – С. 17–23.

5. Белоцерковский, М.А. Технологические особенности и области использования гиперзвуковой металлизации / М.А. Белоцерковский, А.С. Прядко, А.Е. Черепко // Инновации в машиностроении: сб. научн. тр. / ОИМ НАН Беларуси. – Минск, 2008. – С. 479–484.