

УДК 669.295:621.795

## ВПЛИВ ДИФУЗІЙНОГО ОКСИДУВАННЯ НА ДОВГОТРИВАЛУ МІЦНІСТЬ ФЕРИТНОЇ СТАЛІ У СВИНЦЕВОМУ РОЗПЛАВІ

О. І. ЯСЬКІВ, В. М. ФЕДІРКО, І. С. КУХАР, Х. Р. МЕЛЬНИК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено закономірності оксидування на сталі феритного класу SUH409L (Fe–11Cr) за дифузійного оксидування (температура 600...800°C, тривалість від 24 до 150 h, аргону-киснева суміш з 20% O), а також його вплив на довготривалу міцність сталі у свинцевому розплаві за температури 600°C. Показано, що з ростом температури і тривалості оксидування фазовий склад плівки внаслідок інтенсифікації дифузії хрому у поверхневі шари еволюціонує від магнетиту до хромовмісної шпінелі (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з острівковим утворенням оксиду хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також збільшується зерно від 35...40 μm до 60...80 μm. Встановлено, що оксидування послаблює негативний вплив свинцевого розплаву – довготривала міцність оксидованої сталі на базі 100 h підвищується на 15%.

**Ключові слова:** феритна сталь, дифузійне оксидування, розплав свинцю, довготривала міцність.

Розплави важких металів (Pb, Bi та їх евтектична суміш) завдяки ядерним і теплофізичним властивостям є кандидатними охолоджувальними середовищами для ядерної та сонячної енергетики [1–3]. Як основні конструкційні матеріали енергетичних установок можна використовувати сталі феритно-мартенситного (система Fe–Cr) та аустенітного (система Fe–Cr–Ni) класів [4–6].

Проте існує низка проблем щодо використання як традиційних, так і нових матеріалів в умовах контакту з розплавами металів. Серед головних – висока корозійна агресивність розплавів важких металів, а також їх негативний вплив на механічні властивості конструкційних матеріалів охолоджувальних систем, який проявляється у рідкометалевому окрихненні та зниженні довготривалої міцності під час навантажень, які нижчі границі текучості.

Ефективним захистом від корозії у свинцевих розплавах визнано формування оксидних шарів, наприклад *in situ* – формування оксидів у розплаві через активний контроль за вмістом кисню, а також попереднє оксидування. Природно, що оксидні шари, а особливо такі, що сформовані попередньою хіміко-термічною обробкою впливатимуть на механічну поведінку конструкційних сталей у свинці.

Вплив свинцевих середовищ на довготривалу міцність феритної сталі вивчали раніше [7]. Мета цієї роботи – дослідити закономірності впливу попереднього оксидування на міцність сталі феритного класу під час довготривалих статичних навантажень у свинцевому розплаві за підвищених температур.

**Матеріали і методика.** Досліджували мікроразки сталі феритного класу SUH409L (Fe–11Cr) з робочим перерізом 2 mm, вирізані з листового матеріалу завтовшки 1 mm. Безпосередньо перед обробкою їх промивали в бензині, ацетоні, спирті, а потім висушували. Робочу частину зразків доводили до необхідних розмірів і якості поверхні в твердосплавних шаблонах шліфувальним папером з нульовим розміром абразивного зерна. Перед випробуваннями зразки відпалювали у вакуумі за температури 1050°C впродовж 30 min.

Термодифузійне оксидування здійснювали за такими режимами: 600°C, 24 h; 600°C, 150 h; 700°C, 24 h; 700°C, 150 h; 800°C, 24 h і 800°C, 150 h. Обробляли в динамічній атмосфері аргоно-кисневої суміші з масовим вмістом кисню 20%.

Довготривалу міцність визначали за температури 600°C на багатопозиційній установці, яка дає можливість забезпечити ідентичні умови випробовувань для великої кількості зразків. Розміщували зразки у свинці з концентрацією кисню в межах  $10^{-6} \dots 10^{-7}$  mass% за допомогою спецобладнання для роботи з рідкими металами (барокамера, устаткування для плавлення і заливання рідкометалевих середовищ). Простір над розплавом заповнювали спектрально чистим аргоном, де концентрація кисню не перевищувала  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg. Перед випробами зразки лудили свинцем та евтектикою для кращого змочування металів за допомогою флюсу.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням трубки за схемою Брегга-Брентано за допомогою програми Powder Cell [8].

Розподіл хімічних елементів та особливості зламів зразків досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (Carl Zeiss AG – EVO-40 Series) з детектором для мікрорентгеноспектрального аналізу (EDX).

**Результати досліджень та їх обговорення. Вплив оксидування на характеристики оксидних шарів.** Сформовані на феритній сталі оксидні плівки характеризуються нерівномірним ростом: їхня товщина залежно від режиму оксидування змінюється в межах 1...4  $\mu\text{m}$ .

Рентгеноструктурний аналіз після оксидування за 600°C упродовж 24 h виявляє лише рефлекси заліза (рис. 1, крива 1). Це пов'язано з тим, що плівка тонка, глибина проникнення рентгенівського променя – 10  $\mu\text{m}$ , а основний інформативний шар – матриця. Після збільшення тривалості оксидування при 600°C до 150 h фазовий склад поверхні змінюється: окрім ліній заліза, фіксують слабкі рефлекси оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 1, крива 2). Підвищення температури оксидування до 700°C упродовж 24 h не впливає на фазовий склад поверхні: жодних фаз, окрім заліза, у складі поверхневого шару не виявили. Зі зростанням температури оксидування до 800°C спостерігали активізацію взаємодії металу з киснем: поряд з лініями заліза виявили слабкі рефлекси оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та магнетиту (рис. 1, крива 3).

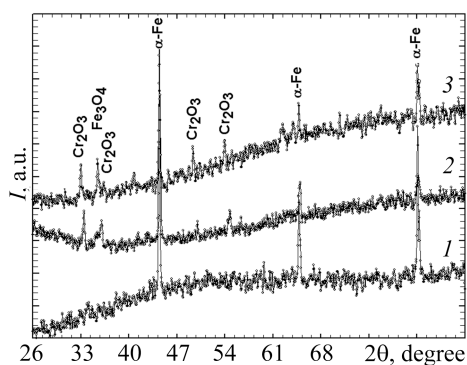


Рис. 1. Дифрактограма поверхні сталі SUH409L після оксидування:

1 – 600°C, 24 h; 2 – 600°C, 150 h;  
3 – 800°C, 24 h.

Fig. 1. XRD patterns of steel SUH409L after oxidizing at:

1 – 600°C, 24 h; 2 – 600°C, 150 h;  
3 – 800°C, 24 h.

Результати електронного мікроаналізу поверхонь оксидованих зразків показують, що після оксидування за 600°C упродовж 24 h утворюється оксидний шар на основі вюститу  $\text{FeO}$  (рис. 2a), за 600°C упродовж 150 h – на основі магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2b), за вищої температури – на основі шпінелі  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  (рис. 2c–e).

Одним з наслідків термічної обробки сталі є активізація дифузії хрому у поверхневі шари. Під час оксидування з підвищенням температури вміст хрому у них зростає (рис. 3) і бере участь у формуванні складної шпінелі. Не можна виключати також острівкового формування оксиду хрому за температури 800°C.

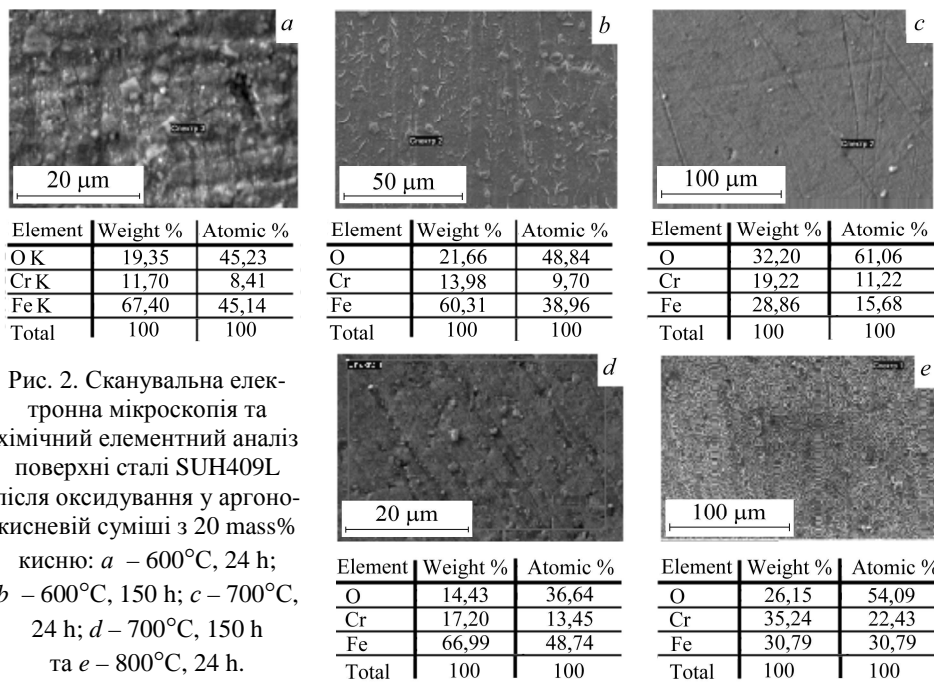


Рис. 2. Сканувальна електронна мікроскопія та хімічний елементний аналіз поверхні сталі SUH409L після оксидування у аргон-кисневій суміші з 20 mass% кисню: *a* – 600°C, 24 h; *b* – 600°C, 150 h; *c* – 700°C, 24 h; *d* – 700°C, 150 h та *e* – 800°C, 24 h.

Fig. 2. SEM and elemental analysis of the surface of SUH409L steel after oxidizing in argon-oxygen mixture with 20 mass% O at: *a* – 600°C, 24 h; *b* – 600°C, 150 h; *c* – 700°C, 24 h; *d* – 700°C, 150 h and *e* – 800°C, 24 h.

Оксидування як процес термічної обробки впливає на мікроструктуру матеріалу. У вихідному відпаленому стані розмір зерна сталі – у межах 30...40 μm. Після оксидування при 600°C упродовж 24 h зерно не змінюється, а після оксидування протягом 150 h збільшується до 45...55 μm. Після оксидування при 800°C упродовж 24 h зерно практично не збільшується (35...45 μm) і зростає до 60...70 μm після насичення протягом 150 h.

Таким чином, у результаті дифузійного оксидування формується оксидна плівка на основі магнетиту, товщина і склад якої залежать від температури і тривалості оксидування. З ростом цих параметрів її фазовий склад внаслідок інтенсифікації дифузії хрому у поверхневій шарі еволюціонує від магнетиту до хромовмісної шпінелі на основі магнетиту (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При температурі 800°C острівково формується поряд зі шпінеллю також оксид хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Руйнування сталі.** Вивчали вплив оксидування на довготривалу міцність сталі після оксидування за температури 800°C упродовж 24 h. Такий режим забезпечує утворення суцільного оксидного шару на основі хромовмісної шпінелі (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та мінімальний ріст зерна.

На рис. 4 подані криві довготривалої міцності за температури 600°C неоксидованої сталі та оксидованої у вакуумі та свинці.

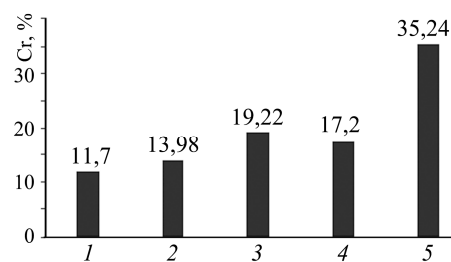


Рис. 3. Зміна вмісту хрому у поверхневому шарі сталі SUH409L залежно від режимів оксидування: 1 – 600°C, 24 h; 2 – 600°C, 150 h; 3 – 700°C, 24 h; 4 – 700°C, 150 h; 5 – 800°C, 24 h.

Fig. 3. Change of chromium content in the surface layer of SUH409L steel depending on oxidizing modes: 1 – 600°C, 24 h; 2 – 600°C, 150 h; 3 – 700°C, 24 h; 4 – 700°C, 150 h; 5 – 800°C, 24 h.

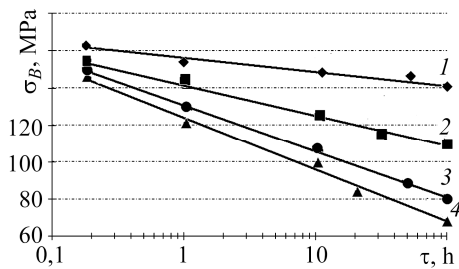


Рис. 4. Довготривала міцність сталі SUH409L за температури 600°C у вихідному стані у вакуумі (1) та свинці (2) та оксидованої (800°C, 24 h) у вакуумі (3) та свинці (4).

Fig. 4. Long-term strength of AISI 409L steel at 600°C in the initial state in vacuum (1) and in lead (2) and oxidized (at 800°C for 24 h) in vacuum (3) and in lead (4).

Як для неоксидованої, так і для оксидованої сталі в обох середовищах зі збільшенням тривалості випробувань напруження руйнування зменшуються. У вакуумі оксидування знижує довготривалу міцність сталі порівняно з вихідним станом на 18% (рис. 4, криві 1 і 3). Свинцеве середовище суттєво послаблює довготривалу міцність неоксидованої сталі майже на 50% (рис. 4, криві 1 і 2). Міцність оксидованої сталі у свинці також знижується порівняно з вакуумним середовищем майже на 27% (рис. 4, криві 3 і 4). Проте, незважаючи на аналогічну дію свинцю, оксидування послаблює негативний вплив свинцевого розплаву і довготривала міцність оксидованої сталі підвищується порівняно з неоксидованою на 15% (рис. 4, криві 2 і 4).

Аналіз поверхонь руйнування оксидованої сталі у вакуумі свідчить, що сповільнене руйнування відбувається за в'язким механізмом (рис. 5a). На фрактограмах виявлена ямкова мікроструктура, що притаманно в'язкому руйнуванню. Видно численні в'язкі гребені за практично відсутніх крихких фасеток сколювання. У свинці характер руйнування змінюється: зберігається ямкова структура зламу серцевини зразка, проте у приповерхневій зоні з'являються фасетки сколу (рис. 5c), що свідчить про комбінований в'язко-крихкий механізм руйнування.

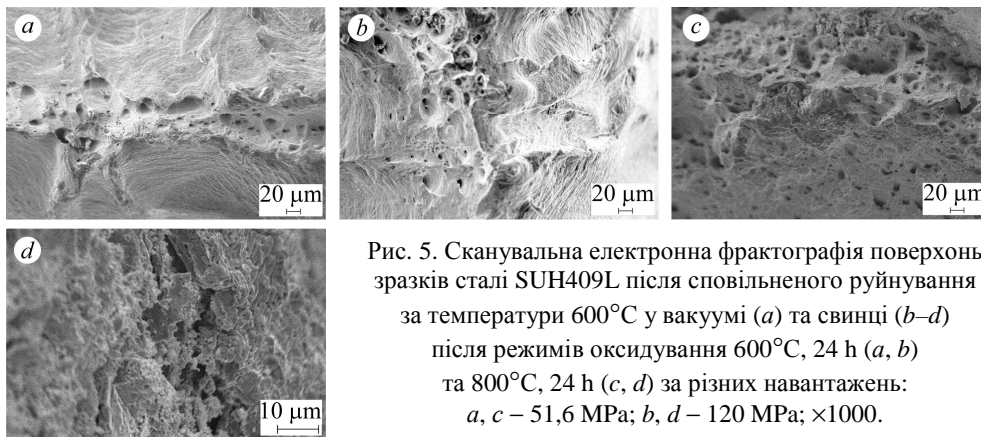


Рис. 5. Сканувальна електронна фрактографія поверхонь зразків сталі SUH409L після сповільненого руйнування за температури 600°C у вакуумі (a) та свинці (b-d) після режимів оксидування 600°C, 24 h (a, b) та 800°C, 24 h (c, d) за різних навантажень: a, c – 51,6 МПа; b, d – 120 МПа;  $\times 1000$ .

Fig. 5. SEM of SUH409L steel after long-term rupture at 600°C in vacuum (a) and lead (b-d) after oxidizing at 600°C, 24 h (a, b), and 800°C, 24 h (b-d) at various loadings: a, b – 51.6 MPa; c, d – 120 MPa;  $\times 1000$ .

Однією з причин послаблення негативного впливу свинцю на оксидовану сталь може бути формування суцільного хромовмісного оксидного шару, який захищає поверхню металу від контакту зі свинцем. Показано [7], що зниження опірності сталі тривалому статичному руйнуванню може бути пов'язане з корозійною дією свинцевого середовища, коли вздовж меж зерен відбувається селективне розчинення хрому та утворення оксидів на основі заліза, які окрихчуються під наванта-

женням, полегшуючи руйнування матеріалу. Суцільний захисний оксидний шар на поверхні хоча й не запобігає зниженню міцності, проте послаблює цей процес.

### ВИСНОВКИ

Вивчено вплив температурно-часових параметрів дифузійного оксидування (температура 600...800°C, тривалість від 24 до 150 h, аргоно-киснева суміш з 20% O) на довготривалу міцність феритної сталі (Fe–11Cr) у свинцевому розплаві. Показано, що зі зростанням температури і тривалості оксидування фазовий склад плівки внаслідок інтенсифікації дифузії хрому у поверхневі шари еволюціонує від магнетиту до хромовмісної шпінелі (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з острівковим утворенням оксиду хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також збільшується зерно – від 35...40 μm до 60...80 μm. Оксидування послаблює негативний вплив свинцевого розплаву і довготривалу міцність оксидованої сталі на базі 100 h підвищується на 15%.

*РЕЗЮМЕ.* Исследованы закономерности оксидообразования на стали ферритного класса SUH409L (Fe–11Cr) при диффузионном оксидировании (температура 600... 800°C, продолжительность от 24 до 150 h, аргоно-кислородная смесь с 20% O), а также его влияние на длительную прочность стали в свинцовом расплаве при температуре 600°C. Показано, что с ростом температуры и продолжительности оксидирования фазовый состав пленки вследствие интенсификации диффузии хрома в поверхностные слои эволюционирует от магнетита к хромосодержащей шпинели (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с нерегулярным образованием оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также увеличивается зерно от 35...40 μm до 60...80 μm. Установлено, что оксидирование ослабляет негативное влияние свинцевого расплава и длительная прочность оксидированной стали на базе 100 h повышается на 15%.

*SUMMARY.* The regularities of oxide formation on ferritic steel SUH409L (Fe–11Cr) under diffusion oxidizing (temperatures of 600...800°C, time processing from 24 to 150 h, an argon-oxygen mixture with about 20% O) and its effect on long-term strength of the steel in a lead melt at 600°C have been investigated. It is shown that with increasing oxidizing temperature and time as a result of the intensification of diffusion of chromium in the surface layers the phase composition of the scale evolves from magnetite to chromium-containing spinel (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with irregular formation of chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The grain size grows from 35... 40 μm to 60...80 μm. It is established that oxidation weakens the negative effect of the lead melt and long-term strength of oxidized steel measured for 100 h increases by 15%.

1. *Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors* // IAEA-TECDOC-1289. – Vienna, 2002. – 72 p.
2. *Design of an Actinide Burning, Lead or Lead-Bismuth Cooled Reactor That Produces Low Cost Electricity* // INEEL/EXT-01-01376. MIT-ANP-PR-083. FY-01 Annual Report. – 2001. – P. 181–223.
3. *Thermalhydraulic and corrosion challenges for the target module of an accelerator-driven system (ADS)* / J. U. Knebel, X. Cheng, G. Muller et al. // 3<sup>rd</sup> Int. topical meeting on nuclear application of accelerator technology AccApp'99, Long Beach CA, November 14–18. – 1999. – P. 367–376.
4. *Progress and critical issues of reduced activation ferritic-martensitic steel development* / B. van der Schaaf, D. S. Gelles, S. Jitsukawa et al. // J. Nucl. Mater. – 2000. – **283–287**. – P. 52–59.
5. *Ehrlich Karl, Bloom E. E., and Kondo T.* International strategy for fusion materials development // J. Nucl. Mat. – 2000. – **283–287**. – P. 79–88.
6. *T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions* / A. Weisenburger, A. Heinzl, G. Müller, H. Muscher, and A. Rousanov // J. Nucl. Mat. – 2008. – **376**. – P. 274–281.
7. *Яськів О. І., Федірко В. М., Кухар І. С.* Вплив кисневмісних свинцевих розплавів на довготривалу міцність сталі AISI 409L за підвищених температур // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 5. – С. 34–38.  
(*Yas'kiv O. I., Fedirko V. M., and Kukhar I. S.* Influence of Oxygen-Containing Lead Melts on the Fatigue Strength of AISI 409L Steel at Elevated Temperatures // Materials Science. – 2015. – **50**, № 5. – P. 659–664.)
8. *Kraus W. and Nolze G.* Powder Cell – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // J. Appl. Cryst. – 1996. – № 29. – P. 301–303.

Одержано 01.02.2016