

УДК 669.295:621.795

ВПЛИВ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ ХРОМИСТИХ СТАЛЕЙ НА ЇХ КОРОЗІЮ В РОЗПЛАВАХ СВИНЦЮ

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

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

Досліджено вплив фазово-структурного стану аустенітних (Fe–18Cr) та феритних (Fe–11Cr) сталей на корозійну поведінку в розплаві свинцю з низькою концентрацією розчиненого кисню ($C_{[O]Pb} = 2 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-7}$ mass%). Випробування виконано при 550°C. Визначено, що феритна сталь корозійнотривкіша проти аустенітної. Корозія супроводжується розчиненням меж зерен та проникненням розплаву в глибину матеріалу з одночасним розчиненням легувальних елементів (Cr, Ni, Mn).

Ключові слова: *аустенітна та феритна сталі, рідкометалева корозія, розплав свинцю.*

Підвищити потужність ядерної енергетики можна шляхом пришвидшеного переходу на реактори III та IV поколінь, а також реактори на швидких нейтронах, де як теплоносії використовують рідкометалеві середовища (розплави свинцю та евтектики свинець–вісмут), які володіють низькою температурою плавлення та високою температурою кипіння; високим коефіцієнтом теплопередачі та великою теплоємністю; відносною хімічною інертністю з водою; низьким тиском насичених парів [1]. Але поряд з перевагами існує низка недоліків, серед яких – корозійна агресивність до конструкційних матеріалів, що погіршує їх експлуатаційні властивості [2].

Сталі аустенітного і ферито-мартенситного класів обрано як основні конструкційні матеріали ядерних енергетичних установок. Незважаючи на схильність перших (на основі системи Fe–Cr–Ni) до розвитку вакансійної пористості під час високотемпературного нейтронного опромінення, корпуси реакторів на швидких нейтронах та деякі їх внутрішньокорпусні деталі доцільніше виготовляти саме з них, оскільки вони не потребують додаткової термічної обробки після зварювання [3, 4]. Сталі феритно-мартенситного класу володіють підвищеною границею плинності, низьким коефіцієнтом термічного розширення та хорошою теплопровідністю [5].

Тому мета досліджень – встановити закономірності впливу рідкометалевих середовищ на корозійні властивості цих сталей.

Матеріали і методика. Досліджували зразки зі сталей феритного SUH 409L (Fe–11Cr) та аустенітного X18H10T (Fe–18Cr–10Ni) класів, виготовлені з листового матеріалу товщиною 1 mm. Для зняття напружень зразки після виготовлення відпалювали у вакуумі і охолоджували з піччю за такими режимами: 1000°C, 15 min – для феритної та 1000°C, 30 min – для аустенітної.

Під час виготовлення шліфів зразки закріплювали в латунну оправку та заливали протакрилом. Далі їх шліфували з такою послідовністю зміни абразивного паперу та алмазних паст: N40 → N16 → N8 → M40 → M28 → M14 → АП-10/7 → → АП-7/5 → АП-5/3 → АП-3/2.

Мікротвердість вимірювали на “косих” шліфах, використовуючи прилад ПМТ-3М. Для визначення оптимального навантаження на індентор як еталон застосовували кристал кам’яної солі. Оптимальним прийняли навантаження 0,196 N. Мікротвердість оцінювали за формулою $H_{\mu} = (188,8 \cdot P) / S^2$, де P – навантаження, N; S – довжина діагоналі відбитка, μm .

Корозійні випробування виконували ампульним методом у статичних ізотермічних умовах, характерних для застійних зон теплообмінних систем із рідкометалевим теплоносієм. Зразки розміщували в окремих алундових тиглях, які заповнювали розплавом свинцю у барокамері при 350°C. Далі тиглі встановлювали у захисні сталеві ампули, які заварювали, щоб унеможливити потрапляння кисню з атмосфери, і розташовували їх у зоні нагріву в камері вакуумної печі. Випробували при температурі 550°C і витримок 250; 500 і 1000 h.

Результати та обговорення. Однією з небажаних ситуацій під час використання розплавів свинцю як теплоносіїв є корозійне пошкодження поверхневих шарів сталей за довготривалої експлуатації (рис. 1).

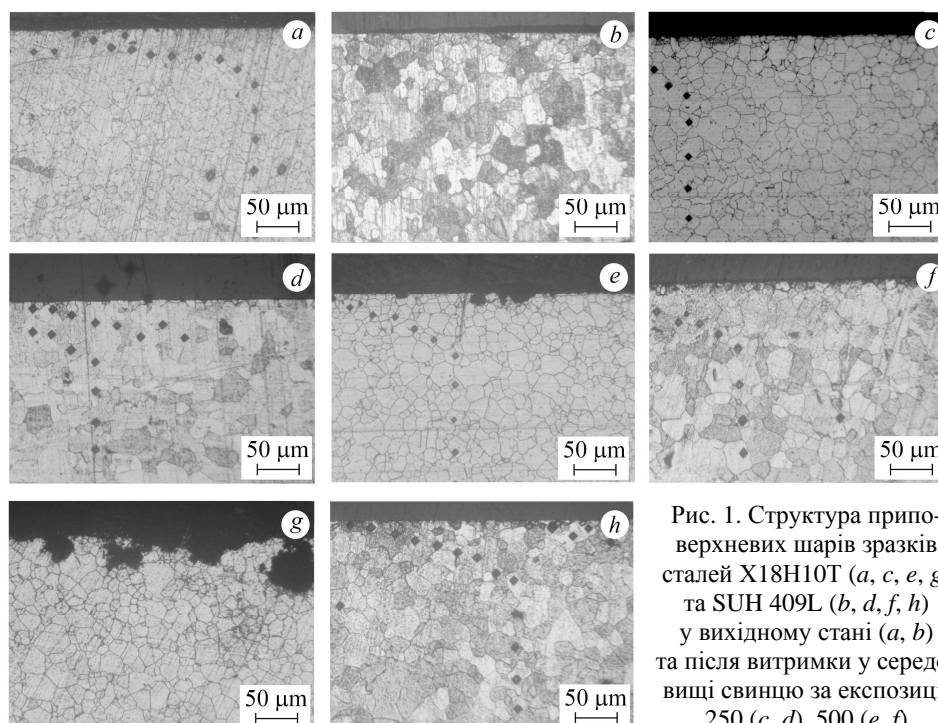


Рис. 1. Структура приповерхневих шарів зразків сталей X18H10T (a, c, e, g) та SUH409L (b, d, f, h) у вихідному стані (a, b) та після витримки у середовищі свинцю за експозиції 250 (c, d), 500 (e, f) і 1000 h (g, h) при 550°C.

Fig. 1. Structure of surface layers of X18H10T (a, c, e, g) and SUH409L (b, d, f, h) steels in initial state (a, b) and after exposure to the liquid lead for 250 (c, d), 500 (e, f) and 1000 h (g, h) at 550°C.

Встановили, що зі збільшенням часу експозиції (без зміни структури матриці сталей) на поверхневих шарах виникають пошкоди, що проявляються у розтравлюванні меж зерен, витравлюванні фрагментів зеренної структури та проникненні розплаву свинцю у глибину матриці.

Для сталі X18H10T характерним є те, що корозія відбувається межами зерен, які є місцями скупчення дислокацій, що пришвидшують корозійні процеси. За витримки 250 h помітних змін у структурі поверхневих шарів порівняно з вихідним станом не зауважили. Початкова межа поділу “твердий метал–розплав” залишалась незмінною (рис. 1c). Після витримки 500 h, імовірно, оксидний шар

починає розчинятись [6], що супроводжується проникненням свинцю в матеріал (рис. 2). Він втрачає свою захисну функцію і глибина проникнення рідкого металу збільшується від 1 (250 h) до 38 μm (1000 h).

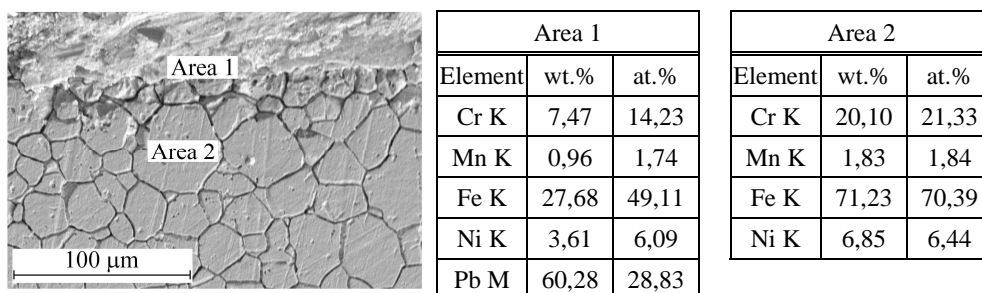


Рис. 2. Структура поверхнього шару зразків зі сталі X18Ni10Ti після витримки у розплаві свинцю при 550°C упродовж 1000 h та розподіл елементів.

Fig. 2. Structure of surface layer of Cr18Ni10Ti steel after exposure to liquid lead at 550°C for 1000 h and distribution of elements.

Зі збільшенням експозиції до 500 та 1000 h легувальні елементи Cr, Ni, Mn у розплаві починають розчинятись (рис. 2, Area 1). За переходу у матрицю їх концентрація така сама, як у вихідному стані (рис. 2, Area 2). Таким чином, у розплав свинцю з низькою концентрацією розчиненого кисню корозія супроводжується розтравлюванням меж зерен з проникненням розплаву і одночасним розчиненням легувальних елементів. Пошкодження поверхні сталі SUH 409L зафіксували після експозиції 250 h. Зі збільшенням часу експозиції зростає глибина пошкодженої поверхні.

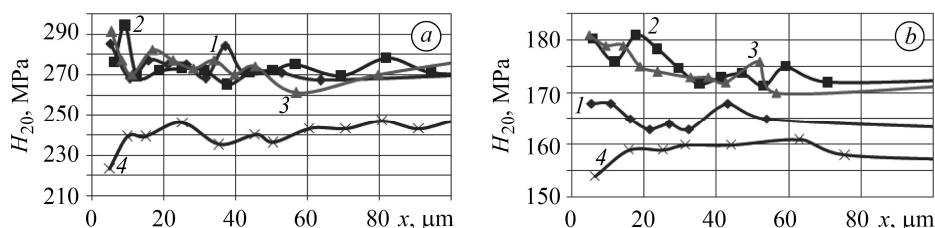


Рис. 3. Розподіл мікротвердості по перерізу зразків сталей X18Ni10T (a) та SUH 409L (b) після витримок різної тривалості у розплаві свинцю ($C_{[O]Pb} = 2 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-7}$ mass%) при 550°C: 1 – вихідний; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 1000 h.

Fig. 3. Microhardness profiles at the cross section of X18Ni10T (a) and SUH 409L (b) steels after exposures to liquid lead ($C_{[O]Pb} = 2 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-7}$ mass%) at 550°C: 1 – initial; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 1000 h.

Це підтверджують результати вимірювання мікротвердості. Для сталі X18Ni10T зі збільшенням часу експозиції мікротвердість змінюється несуттєво. У приповерхневій зоні вона становить 290 МПа, а в матриці 270 МПа. Відчутніше змінюється твердість і матриці, і приповерхнього шару після експозиції 1000 h (рис. 3a). Падіння твердості пов'язане з пошкодженням поверхні та проникненням свинцю межами зерен і зниженням концентрації хрому та нікелю у поверхневому шарі.

Мікротвердість сталі SUH 409L (рис. 3b) змінюється слабо (160...180 МПа), лише після 1000 h експозиції зафіксували незначне її зниження, що пов'язане з розтравлюванням меж зерен та проникненням розплаву в матрицю (рис. 4).

Отже, на початкових етапах аустенітна сталь Х18Н10Т практично не кородує. Зі збільшенням часу експозиції глибина корозійних пошкод зростає і після витримки 1000 h вдвічі більша, ніж у феритній сталі. Після витримки 1000 h корозія цієї сталі інтенсивніша через розчинення великої кількості легувальних елементів, ніж сталі SUH 409L).

ВИСНОВКИ

Таким чином, феритна сталь SUH 409L корозійнотривкіша, ніж аустенітна Х18Н10Т, у розплаві свинцю з низькою концентрацією кисню. Корозія супроводжується розтравлюванням меж зерен і проникненням розплаву з одночасним розчиненням легувальних елементів (Cr, Ni, Mn).

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние фазово-структурного состояния аустенитных (Fe–18Cr) и ферритных (Fe–11Cr) сталей на коррозионное поведение в расплаве свинца с низкой концентрацией растворенного кислорода ($C_{[O]Pb} = 2 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-7}$ mass%). Испытания проведено при 550°C. Установлено, что ферритная сталь более коррозионно-стойкая, нежели аустенитная. Коррозия сопровождается растворением границ зерен и проникновением расплава вглубь материала с одновременным растворением легирующих элементов Cr, Ni, Mn.

SUMMARY. The influence of the phase-structural state of austenitic (Fe–18Cr) and ferritic (Fe–11Cr) steels on the corrosion behaviour in lead melts with low concentration of dissolved oxygen ($C_{[O]Pb} = 2 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-7}$ mass%) was investigated. The tests were carried out at of 550°C. It was determined that ferritic steel is characterized by better corrosion resistance compared to austenitic one. The corrosion process is accompanied by decomposition of the grain boundaries and penetration of the melt deep into the material with the simultaneous dissolution of the alloying elements Cr, Ni, Mn.

1. *Subchannel* analysis of fuel assemblies of a lead alloy cooled fast reactor / Chen Hongli, Zhou Guangming, Li Shuzhou, Chen Zhao, Zhao Pengcheng // *Progress in Nuclear Energy*. – 2015. – **78**. – P. 182–189.
2. *Реактори і парогенератори енергоблоків АЕС: схеми, процеси, матеріали, конструкції, моделі* / О. В. Єфімов, М. М. Пилипенко, Т. В. Потаніна, В. Л. Каверцев, Т. А. Гаркуша // Харків: Вид-во ТОВ "В справі", 2017. – С. 420.
3. *Lai G. Y.* High-Temperature Corrosion and Materials Applications. – ASM Int., 2007. – 462 p.
4. *Dissolution* and oxidation behaviour of various austenitic steels and Ni rich alloys in lead-bismuth eutectic at 520°C / M. Roy, L. Martinelli, K. Ginestar, J. Favergeon, G. Moulin // *J. of Nuclear Materials*. – 2016. – **468**. – P. 153–163.
5. *Вплив попереднього оксидування на корозійну сумісність феритно-мартенситних конструкційної та дисперсійно-зміцненої сталей у свинці* / О. І. Яськів, О. І. Єлісеєва, А. Я. Хархаліс, І. С. Кухар // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2015. – **51**, № 6. – С. 93–99. (*Influence of preliminary oxidation on the corrosion resistance of ferritic-martensitic steels in lead melts* / О. І. Yas'kiv, О. І. Eliseeva, А. Ya. Kharkhalis, I. S. Kukhar // *Materials Science*. – 2015. – **51**, № 6. – P. 854–862.)
6. *Liquid metal corrosion* of T91 and A316L materials in Pb–Bi eutectic at temperatures 400–600°C / D. Sapundjiev, S. Van Dyck, W. Bogaerts // *Corr. Sci.* – 2006. – **48**. – P. 577–594.

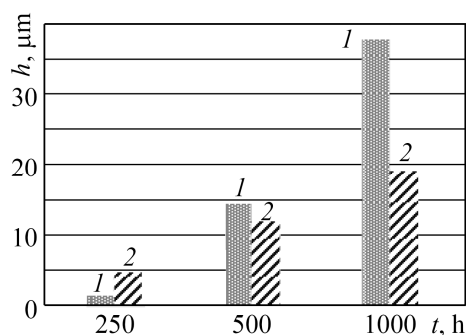


Рис. 4. Залежність глибини корозійної пошкоди сталей від часу експозиції: 1 – сталь Х18Н10Т; 2 – SUH 409L.

Fig. 4. Dependence of the depth of corrosive damage of steels on exposure: 1 – X18H10T steel; 2 – SUH 409L.