

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ И АРМКО-Fe В РАСПЛАВЕ СВИНЦА, НАСЫЩЕННОГО КИСЛОРОДОМ ПРИ 550 °С

В.П. Цисар, В.Н. Федирко, О.И. Елисеєва

Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАНУ, г. Львов, Украина

Исследована коррозионная стойкость сталей и армко-Fe в расплаве статического свинца, насыщенного кислородом, при 550°C на протяжении 2000 ч. При взаимодействии с расплавом на поверхности изученных материалов формируется двойная окалина, которая растет от начальной границы раздела «твердый металл/жидкий свинец» в сторону расплава и матрицы. Внешняя часть окислы, контактирующая с расплавом, у всех материалов одинаковая - магнетит Fe₃O₄. Внутренняя часть окислы различная: Fe₃O₄ у армко-Fe, шпинель Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ у сталей 20X13 и ЭП823 и Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ + Ni – у X18H10T. Свинец не проникает в матрицу и окислы исследованных материалов и фиксируется только в окислы, образованной на стали X18H10T.

1. ВВЕДЕНИЕ

Совместимость конструкционных материалов с расплавами тяжелых металлов (Pb, Pb-Bi) является одной из ключевых проблем современного реакторного материаловедения [1]. Причиной высокой агрессивности свинцовых расплавов по отношению к конструкционным материалам является растворение основных компонентов сталей (Ni, Cr, Fe), которое усиливается в условиях циркуляции теплоносителя [2, 3]. Пассивация стали защитными оксидными пленками типа Me₃O₄ (Me – Fe, Cr), которые образуются при ингибировании расплава примесью кислорода, рассматривается как эффективный метод подавления жидкометаллической коррозии [3]. Методика кислородного ингибирования базируется на следующих принципах: кислород достаточно хорошо растворяется и транспортируется в Pb и Pb-Bi; сродство компонентов сталей (Fe, Cr, Si) к кислороду выше, чем у свинца или висмута, что позволяет сформировать на поверхности конструкционного материала оксидный слой. Технология кислородного ингибирования была разработана в России для ядерных энергетических установок подводных лодок, охлаждаемых эвтектикой Pb-Bi [4, 5]. В настоящее время проводятся интенсивные работы по применению данной технологии к наземным реакторам и подкритическим системам с большим объемом хладагента [2-18]. Основные усилия направлены на оптимизацию концентрационного диапазона кислорода в расплавах свинца и фазово-структурного состояния кандидатных сталей с целью минимизации коррозионных потерь.

В данной работе изучали особенности формирования оксидных слоев на поверхности сталей 20X13, ЭП823 и X18H10T, а также армко-Fe при длительном контакте с расплавом свинца, насыщенного кислородом.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав исследуемых материалов приведен в таблице. Образцы 15×10×1 мм изготавливали из пластин (ЭП823, X18H10T, армко-Fe) и прутка 18×2.5 мм (20X13). После изготовления образцы армко-Fe отжигали в вакуумной печи (1 мПа) при 700 °С в течение 1 ч. Для сталей применяли нормализацию при 1050 °С, 15 мин с последующим высоким отпуском при 700 °С, 1 ч. Обработанные образцы закрепляли в алундовых тиглях и заливали свинцом при 350 °С. Соотношение объема жидкого металла (см³) к площади поверхности образцов (см²) составляло ~2.8 см. Тигли выдерживали в печи при температуре 550 °С в течение 1000 и 2000 ч. Во время эксперимента зеркало свинцового расплава контактировало с сухим воздухом. Судя по присутствию оксидов свинца красного цвета на поверхности расплава, свинец был насыщен кислородом. Согласно расчету по уравнению $\lg C_{O[Pb]_{\text{sat}}} = 3,2 \dots 5000/T$ [5] концентрация кислорода в расплаве составляла 1.3×10^{-3} мас. %. Образцы после коррозионных испытаний изучали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии; микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов.

Химический состав (мас. %) исследуемых материалов

Материал	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ti	W	N	Fe
Армко-Fe	0.02											осн.
20X13	0.20	0.50	-	13	-	-	-	-	-	-	-	осн.
ЭП823	0.17	2.04	0.74	13	0.28	1.60	0.20	0.20	-	0.19	0.094	осн.
X18H10T	0.08	0.60	0.61	18	10	-	-	-	0.70		-	осн.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После выдержки в расплаве свинца поверхность исследуемых материалов покрывается темно-серой окислы. Толщина окислы возрастает с увеличением

длительности изотермической выдержки (см. рис. 1,а). При этом скорость коррозии, определенная по изменению поперечного сечения образцов, уменьшается с увеличением содержания хрома в материале (рис. 1,б).

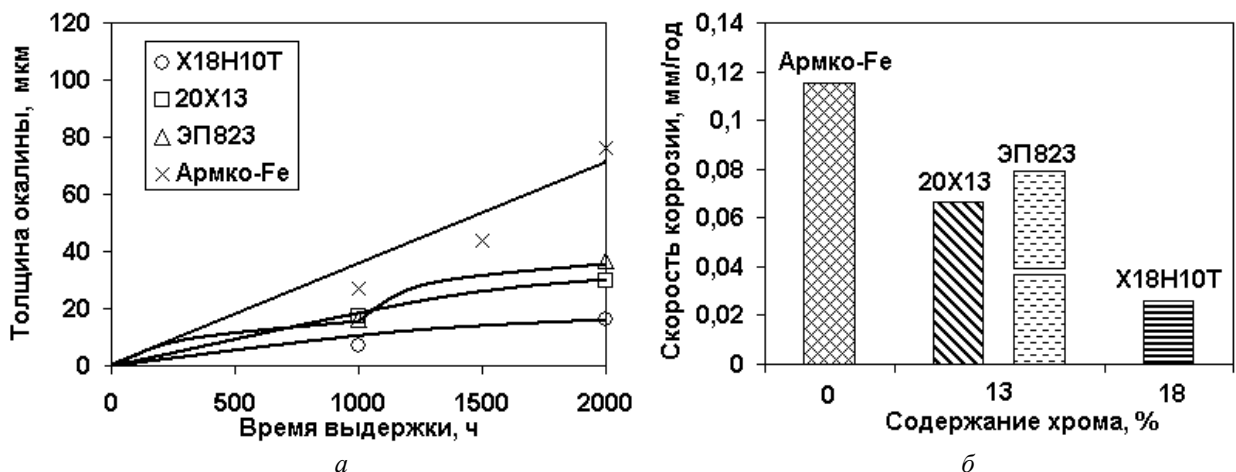


Рис. 1. Кинетика роста окалины (а) и скорость коррозии (б) армко-Fe и сталей 20X13, ЭП823 и X18H10T в зависимости от содержания хрома в материалах после выдержки в расплаве насыщенного кислородом свинца ($C_{O[Рв]}=1,3 \times 10^{-3}$ мас.%) при 550 °С в течение 2000 ч

За 1000 ч на поверхности всех исследуемых материалов формируется окалина, состоящая из двух слоев, растущих в противоположных направлениях (рис. 2). Внешняя, пористая часть окалины со столбчатой структурой растет от начальной границы раз-

дела «твердый металл/жидкий свинец» в сторону расплава, а внутренняя, более компактная, растет в сторону матрицы. Толщина окалины уменьшается в ряду армко-Fe→20X13→ЭП823→X18H10T. (см. рис. 2).

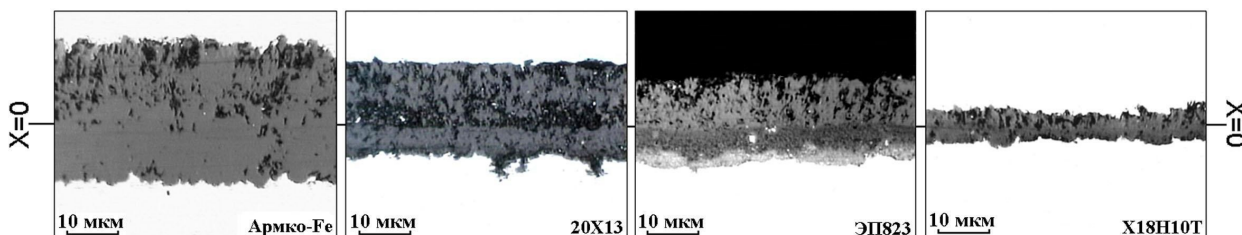


Рис. 2. Структура окалин на поверхности армко-Fe и сталей 20X13, ЭП823 и X18H10T после выдержки в расплаве кислородсодержащего свинца ($C_{O[Рв]}=1,3 \times 10^{-3}$ мас.%) при 550 °С в течение 1000 ч. X=0 – начальная граница раздела «твердый металл/жидкий свинец»

Можно отметить следующие особенности в изменении морфологии и состава окалин в зависимости от присутствия легирующих элементов (рис. 3).

Окалина, образованная на армко-Fe, имеет двухслойную структуру (рис. 3).

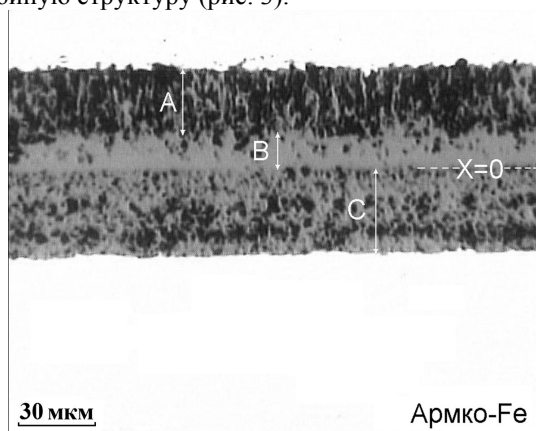


Рис. 3. Морфология окалины, сформированной на поверхности армко-Fe в расплаве насыщенного кислородом свинца ($C_{O[Рв]}=1,3 \times 10^{-3}$ мас.%) при 550 °С

в течение 2000 ч. X=0 – начальная граница раздела «твердый металл/жидкий свинец»

В наружном слое четко различаются две зоны: пористая со столбчатым строением (А) и более компактная (В). Внутренний пористый слой (С) однородный. Следует отметить, что на начальных этапах выдержки внутренний оксидный слой был более компактным, чем внешний (см. рис. 2), т.е. пористость во внутреннем слое окалины нарастает со временем (см. рис. 3, зона С).

Согласно данным линейного микрорентгено-спектрального анализа внешняя столбчатая часть окалины всех сталей содержит железо и кислород (рис. 4). Хром и кремний обогащают внутреннюю часть окалины, образованной на поверхности образцов 20X13 (см. рис. 4,а). Далее следует зона внутреннего окисления, характеризующаяся скачкообразным увеличением концентрации хрома и кремния и соответствующим падением концентрации железа. Судя по изображению окалины в режиме ВЕI (отражённые электроны) и распределению элемен-

тов, свинец не проникает ни в окалину, ни в матрицу стали 20X13 (см. рис. 4,а).

Отличительной особенностью аустенитной стали X18H10T, является то, что в окалине присутствует свинец (см. рис. 4,б). Причем внешний оксидный

слой, не смотря на высокую пористость, не содержит свинца. Свинцовые участки обнаружены только во внутренней части окалины и там же фиксируется повышенное содержание никеля.

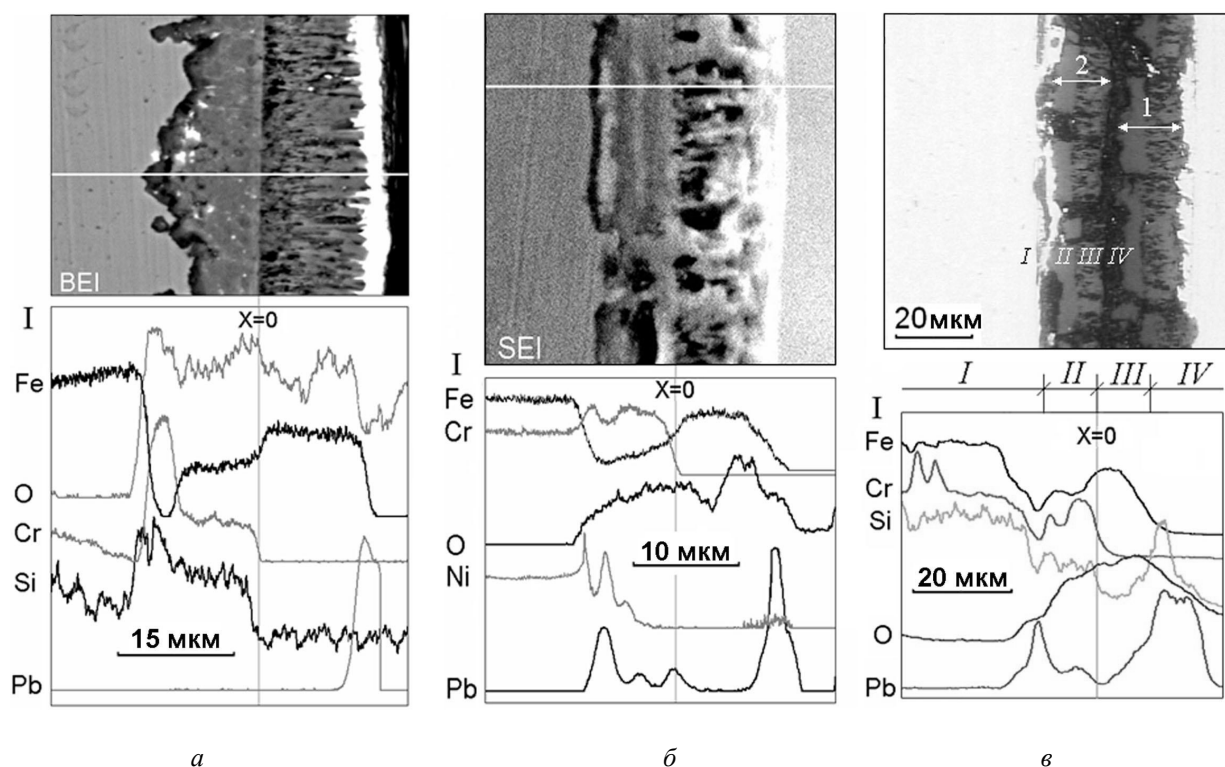


Рис. 4. Морфология окалины и распределение элементов в зоне взаимодействия расплава свинца со сталями 20X13 (а), X18H10T (б) и ЭП823 (в) после выдержки при 550 °С в течение 2000 ч

На поверхности стали ЭП823 вначале (~ 1100 ч) формируется двухслойная окалина (см. рис. 2). Однако, достигая критической толщины (~ 18 мкм), она отслаивается. Насыщенный кислородом жидкий свинец попадает на поверхность стали, и окисление возобновляется. После выдержки в течение 2000 ч на образце видны две окалины, каждая из которых состоит из внешнего и внутреннего подслоев (см. рис. 4,в). Очевидно, что в отличие от остальных материалов сталь ЭП823 в данных условиях окисляется циклически. Второй слой окалины по составу и структуре аналогичен предыдущему. Внешний оксидный слой (зона III) состоит в основном из железа и кислорода. Внутренний оксидный слой (зона II) обогащен хромом. Видно, что расплав проникает на границу раздела «окалина/матрица», и в матрице фиксируется двойной пик хрома (зона I), т. е. после 2000 ч начинает формироваться новый (третий) слой окалины.

Рентгенофазовый анализ, полученный с поверхности всех исследованных материалов, показал, что основой окалины является магнетитная шпинель – Fe_3O_4 . С учетом данных о распределении элементов в 20X13 и ЭП823 (см. рис. 4, а, в) внутренний слой окалины, обогащенный хромом и кремнием, можно

интерпретировать как шпинель $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$. Что касается аустенитной стали X18H10T, то внутренний слой ее окалины также представляет собой шпинель $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$, но в этом слое присутствуют свободные элементы – никель и свинец.

ОБСУЖДЕНИЕ

На основании выявленных особенностей структуры и состава окалины можно заключить, что при контакте кислородсодержащего свинца с армко-Fe и сталями 20X13, ЭП823, X18H10T на начальных этапах реализуется один и тот же механизм окисления. На поверхности образцов образуется двойная окалина на основе магнетита. Окалина растет в сторону расплава и матрицы симметрично относительно начальной границы раздела «твердый металл/жидкий свинец». Скорость окисления исследованных материалов уменьшается в ряду армко-Fe → 20X13 → ЭП823 → X18H10T, т.е. хром, как и в случае газовой коррозии, играет основную роль – замедляет диффузию катионов через слой шпинели и уменьшает скорость роста окалины. Нужно отметить, что свинец не проникает в окалину, образованную на поверхности железа и хромистых сталей, но присутствует в окалине стали X18H10T (см.

рис. 4,б). Причиной этого может быть никель. Очевидно, при росте внутреннего слоя шпинели $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ никель, как менее активный по отношению к кислороду элемент, оттесняется на границу раздела «оксид/матрица». Известно, что никель обладает высокой растворимостью в свинце и не принимает участия в формировании оксидного слоя, так как изобарно-изотермический потенциал окисления никеля близок к потенциалу окисления свинца [2-4]. Значит, при росте внутреннего слоя окалины в ней могут оставаться неокисленные участки, обогащенные никелем. Подобным образом формируется окалина на никельсодержащих сталях и сплавах в газовых средах [19]. В случае длительного контакта с расплавом свинца обогащенные никелем участки шпинельного слоя могут подвергаться селективной атаке свинца, т. е., несмотря на более высокую стойкость к окислению (толщина окалины у стали X18H10T наименьшая по сравнению с другими материалами, см рис. 1), внутренний слой стали X18H10T не обладает защитными свойствами по отношению к расплаву свинца.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными окисления сталей в расплавах Pb и Pb-Bi [2-18]. Например, при исследовании железа и сталей в контакте с содержащей кислород эвтектикой Pb-Bi (550 °C, 500 ч) установили, что толщина двойных оксидных пленок тем меньше, чем больше концентрация хрома в сталях [10]. Отмечается также, что именно внутренний шпинельный слой, обогащенный хромом, выполняет защитную роль и уменьшает скорость окисления сталей [10]. Что касается никельсодержащих сталей, то на поверхности JPCA (14Cr-16Ni-2Mo) после выдержки в насыщенном кислородом расплаве Pb-Bi (550 °C, 3000 ч) образуется ферритный слой, обедненный никелем и хромом, в который проникает свинец и висмут [16]. В то же время при меньших выдержках (500 ч) на поверхности этой же стали фиксировали характерный двойной оксидный слой [10], т. е. появление ферритного слоя является следствием деградации двойного оксида, защищавшего поверхность стали от жидкометаллической коррозии на более ранних стадиях взаимодействия [15]. В данном эксперименте ферритная зона не образовывалась, но ее появление, как следствие деградации окалины, можно ожидать при более длительном контакте стали X18H10T со свинцом.

ВЫВОДЫ

Анализ результатов исследования коррозионной стойкости сталей 20X13, ЭП823, X18H10T и армко-Fe при температуре 550 °C в расплаве свинца с высоким содержанием кислорода (1.3×10^{-3} мас. %) позволяет сделать следующие выводы:

— Начальный этап взаимодействия всех исследованных материалов сводится к формированию двойной окалины, растущей симметрично в сторону расплава и матрицы относительно начальной границы раздела “твердый металл/расплав”.

Внешняя часть окалины со столбчатой структурой представляет собой магнетит Fe_3O_4 для всех материалов. Внутренняя часть окалины – магнетитная шпинель $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ для сталей 20X13 и ЭП823, и $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4 + Ni$ для стали X18H10T.

- Скорость коррозии, определенная по уменьшению поперечного сечения образцов, уменьшается с увеличением содержания хрома в материале.
- В данных условиях эксперимента свинец не проникает ни в матрицу, ни в окалину армко-Fe и сталей 20X13, ЭП823. Проникновение свинца в окалину, образованную на стали X18H10T, связано с присутствием неокисленных, обогащенных никелем участков во внутреннем шпинельном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Power reactors and sub-critical blanket systems with lead and lead-bismuth as coolant and/or target material // *IAEA-TECDOC-1348*. 2003, p. 1–223.
2. A. Roussanov, V. Troyanov, G. Jachmenev, A. Demishonkov. Corrosion resistance of structure materials in lead coolant with reference to reactor installation BREST.OD.300 // *IAEA-TECDOC-1348*. 2000, p. 122–124.
3. R.G. Ballinger, J. Lim. An overview of corrosion issues for design and operation of high-temperature lead- and lead-bismuth-cooled reactor systems // *Nuclear Technology*. 2004, v. 147, p. 418–435.
4. Б.А. Шматко, А.Е. Русанов. Оксидная защита металлов в расплавах свинца и висмута // *Физико-химическая механика материалов*. 2000, т. 36, № 5, с. 49–58.
5. Б.Ф. Громов, Ю.И. Орлов, П.Н. Мартынов, В.А. Гулевский. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец) // *Сб. докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях»*. Обнинск, 1999, Россия, ФЭИ им. А.И. Лейтунского. Т. 1, с. 92–106.
6. G. Benamati, P. Buttol, V. Imbeni, C. Martini, G. Palombarini. Behaviour of materials for accelerator driven systems in stagnant molten lead // *J. Nucl. Mater.* 2000, v. 279, №2-3, p. 308–316.
7. G. Mueller et al. Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600°C after 2000h // *J. Nucl. Mater.* 2002, v. 301, p. 40–46.
8. G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov. Temperature effect on the corrosion mechanism of austenitic and martensitic steels in lead-bismuth // *J. Nucl. Mater.* 2002, v. 301, №1, p. 23–27.
9. H. Glasbrenner, J. Konys, G. Mueller, A. Rusanov. Corrosion investigations of steels in flowing lead at 400°C and 550°C // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 296, p. 237–242.
10. Y. Kurata et al. Corrosion studies in liquid Pb-Bi alloy at JAERI: R & D program and first experimental results // *J. Nucl. Mater.* 2002, v. 301, N1, p. 28–34.

11. L. Soler Crespo, F.J. Martin Munoz, D. Gomez Briceno. Short-term static corrosion tests in lead-bismuth // *J. Nucl. Mat.* 2001, v. 296, p. 273–281.
12. Dolores Gomez Briceno, Fco. Javier Martin Munoz, Laura Soler Crespo et al. Behaviour of F82H mod. stainless steel in lead-bismuth under temperature gradient // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 296, p. 265–272.
13. D. Gomez Briceno, L. Soler Crespo, F.J. Martin Munoz, F. Hernandez Arroyo. Influence of temperature on the oxidation/corrosion process of F82H mod. martensitic steel in lead-bismuth // *J. Nucl. Mater.* 2002, v. 303, p. 137–146.
14. Г.С. Ячменев, А.Е. Русанов, Б.Ф. Громов, Ю.С. Беломытцев, Н.С. Скворцов, А.П. Демисонков. Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе // *Сб. докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях»*. Обнинск, 1999, Россия, ФЭИ им. А.И. Лейпунского. Т. 1, с. 136–145.
15. O. Yeliseyeva, G. Benamati, V. Tsisar, Kinetic model of stainless steels oxidation in Pb melts // *CD-ROM of Eurocorr05*. Lisbon, Portugal, 2005.
16. Y. Kurata, M. Futakawa. Excellent corrosion resistance of 18Cr-20Ni-5Si steel in liquid Pb-Bi // *J. Nucl. Mater.* 2004, v. 325, p. 217–222.
17. F. Barbier, G. Benamati, C. Fazio, A. Rusanov. Compatibility tests of steels in flowing liquid lead-bismuth // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 295, p. 149–156.
18. J. Zhang, N. Li, Y. Chen, A.E. Rusanov. Corrosion behaviors of US steels in flowing lead-bismuth eutectic (LBE) // *J. Nucl. Mater.* 2005, v. 336, N1, p. 1–10.
19. Ж. Бенар. *Окисление металлов*. М.: «Металлургия», 1969, т. II, 447 с.

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ СТАЛЕЙ І АРМКО-Fe У РОЗПЛАВІ СВИНЦЮ НАСИЧЕНОМУ КИСНЕМ ПРИ 550 °C

В.П. Цісар, В.М. Федірко, О.І. Єлисеєва

Досліджено корозійну тривкість сталей і армко-Fe у розплаві статичного свинцю, насиченого киснем, при 550 °C протягом 2000 год. Під час контакту на поверхні матеріалів формується двошарова окалина. Зовнішня частина окалини росте від початкової межі розділу “твердий метал/рідкий свинець” в сторону розплаву і для всіх матеріалів являє собою Fe₃O₄. Внутрішня частина формується на базі матриці і є Fe₃O₄ для армко-Fe, Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ для сталей 20X13 і EP823 та Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ + Ni для X18H10T. Свинець не проникає ні в окалину, ні в матрицю досліджених матеріалів і фіксується лише в окалині, що росте на поверхні аустенітної сталі.

CORROSION RESISTANCE OF STEELS AND ARMCO-Fe IN LEAD MELT SATURATED BY OXYGEN AT 550 °C

V.P. Tsisar, V.N. Fedirko, O.I. Yeliseyeva

Corrosion resistance of stainless steels and armco-Fe in static lead melt saturated by oxygen at 550 °C for 2000 h was investigated. It was determined that double oxide layer was formed on the surface of investigated materials. Outer part of double oxide growths from the initial interface “solid metal/liquid lead” towards the melt and consists of Fe₃O₄. Inner part of double oxide based on the matrix is composed of Fe₃O₄ for Armco-Fe, Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ for martensitic 0.2C-13Cr and ferritic-martensitic EP823 steels and Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ + Ni for austenitic 18Cr-10Ni-1Ti. Lead did not penetrate into the matrix of tested materials and was detected only in the scale formed on austenitic steel.