

ВПЛИВ ПРОКАТКИ І ПОПЕРЕДНЬОГО ОКСИДУВАННЯ НА ТРИВКІСТЬ ДО ОКИСНЕННЯ СТАЛІ ЕП823 У РОЗПЛАВІ СТАТИЧНОГО СВИНЦЮ

В.П. Цісар

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ, Львів, Україна
E-mail: valentyn_tsisar@ipm.lviv.ua; факс +38(0322)63-73-74, тел.+38(0322)29-63-54*

Досліджено окиснення сталі феритомартенситного класу ЕП823 у розплаві статичного кисневмісного свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас. % О) при 550 °С впродовж 1000 год в залежності від попередньої обробки, а саме, після холодної прокатки, термічної обробки і вакуумного оксидування. Встановлено, що інтенсивність окиснення в розплаві зменшується в ряду: термооброблений зразок → прокатаний → попередньо окисдований. Окиснення термічно обробленого і прокатаного зразків супроводжувалось формуванням двошарової магнетитної окалини. Хромиста оксидна плівка, сформована оксидуванням у вакуумі, ефективно захищає сталь від інтенсивного окиснення (утворення магнетитної окалини) у розплаві свинцю з високим окиснювальним потенціалом.

1. ВСТУП

З розробкою реакторів четвертого покоління (Generation IV) значно зросло зацікавлення корозійною сумісністю сталей з свинцевими розплавами (Pb, Pb-Bi), як однією з основних проблем сучасного реакторного матеріалознавства [1]. Відомо, що свинцеві розплави є дуже агресивним корозійним середовищем по відношенню до сталей через розчинення основних компонентів останніх (Ni, Cr, Fe) [2]. Зменшення корозійних втрат досягається за рахунок формування на поверхні сталей оксидних шарів типу Me_3O_4 ($Me = Fe, Cr$) безпосередньо в рідкометалевому середовищі шляхом підтримки його окиснювального потенціалу в оптимальному концентраційному діапазоні ($\sim 10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас. % О) [3]. Окаліни сформовані таким чином зазвичай є двошаровими, тобто складаються із зовнішнього підшару магнетиту – Fe_3O_4 і внутрішньої шпінелі, збагаченої хромом (Fe, Cr_3) O_4 , які ростуть від початкової межі розділу “твердий метал – розплав” у сторону рідкого металу і твердої матриці відповідно [4, 5]. Однак двошарова магнетитна окаліна формується досить інтенсивно, що спричинює помітне стоншення твердої стінки за рахунок формування внутрішньої шпінелі. Також помічено, що двошарова окаліна схильна як до механічного руйнування під дією динамічного розплаву (ерозія), так і до зниження захисних властивостей внаслідок еволюції фазово-структурного стану під час довготривалих витримок [6]. Тому Шматко і Русанов пропонують використовувати оксидні плівки на основі елементів з вищою спорідненістю до кисню, ніж залізо (Cr_2O_3, Al_2O_3 та ін.), як можливий шлях опанування свинцевих розплавів в якості охолоджуючого середовища реакторів, працюючих при температурах вище за 500 °С [3]. Вважається також, що існує можливість розробки «ультратонкої кисневої технології» захисту поверхні сталей оксидними плівками типу Cr_2O_3 за концентрації кисню у розплаві $C_{O[Cr_2O_3]} \leq C_{O[Pb/Pb-Bi]} \leq C_{O[Fe_3O_4]}$ [3]. Однак досить важко сформувати суцільну хромисту оксидну плівку на сталях ($\sim 8 \dots 18$ мас. % Cr), безпосередньо у розплаві, оскільки розчинність хрому в розплавах важких металів є високою [7] і тому слід очікувати конкуренції між процесами розчинення і окиснення

компонентів сталей, коли концентрація кисню в розплаві є досить низькою ($C_{O[Pb/Pb-Bi]} \leq C_{O[Fe_3O_4]}$). Розчинення компонентів сталей (Fe, Cr, Ni) може гальмувати селективне окиснення хрому. Оминути цей критичний момент можливо за допомогою різноманітних методів інженерії поверхні, які розглянуто нижче.

З газового окиснення відомо [8], що поверхневі механічні обробки (шліфування, полірування, точіння, піскоструминна і дрібоструменна обробки та ін.) покращують жаростійкість хромистих сталей завдяки формуванню у приповерхневих шарах матеріалу значної кількості шляхів з полегшеною дифузією, які дозволяють хрому швидко створювати на поверхні суцільну захисну оксидну плівку типу Cr_2O_3 . При цьому спостерігається чітка залежність жаростійкості від величини зерна, а саме: чим менше зерно (більша протяжність границь зерен, які досягають поверхні твердого матеріалу), тим краща стійкість до окиснення. У випадку рідкометалевого окиснювального середовища це правило не таке однозначне внаслідок існування дифузійного потоку розчинення в напрямку від твердого металу до рідкого, який може значно вплинути на кінетику формування оксидної плівки. Слід очікувати, що попереднє оксидування сталей в газовому середовищі дозволить уникнути небезпечної початкової стадії взаємодії незахищеної поверхні твердого металу з розплавом, коли превалує розчинення, а також інтенсивного формування двошарової магнетитної окалини.

Обидві вищезгадані методики інженерії поверхні (деформація і оксидування) дозволять використати в більш повній мірі потенціал хрому, як елемента здатного суттєво підвищити стійкість до окиснення, за одного й того ж самого вмісту хрому в сталі і без значних структурно-фазових змін в основі матеріалу.

Мета цієї роботи – дослідити вплив холодної деформації і попереднього оксидування на стійкість до окиснення сталі феритомартенситного класу ЕП823 (кандидатний конструкційний матеріал для реакторів на швидких нейтронах) у розплаві свинцю.

2. МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ

Зразки (15×10×1 мм) сталі ЕП823 (0,17 С; 2,04 Si; 0,74 Mn; 13,46 Cr; 1,0 Мо; 0,19 W; 0,2 V; 0,2 Nb; 0,28 Ni; 0,094 N₂ мас.%; Fe-основа) після виготовлення, шліфування/полірування і очищення розділили на три партії. Зразки першої партії залишили в стані поставки – після холодної прокатки. Зразки другої партії термічно обробили за стандартним режимом (нормалізація – 1050 °С, 15 хв; відпал – 700 °С, 60 хв). Після термічної обробки зразки шліфували і полірували з метою усунення окалини. Зразки третьої партії (термічно оброблені і пошліфовані) витримували у вакуумній установці ($P = 1,31 \cdot 10^{-5}$ атм) при 650 °С. Таким чином, для корозійних досліджень підготували три партії зразків у залежності від попередньої обробки, а саме: після прокатки (1), термічної обробки (2) і вакуумного оксидування (3).

Після приготування і корозійних витримок зразки досліджували методами оптичної та растрової електронної мікроскопії, рентгенівського фазового (CuK_{α} , $2\theta = 0,05$) і мікрорентгеноспектрального

аналізів та дюрометрії (ПМТ-3М). Шорсткість поверхні (R_a) вимірювали контактним профілометром.

2.1. ПОЧАТКОВІ ВЛАСТИВОСТІ ЗРАЗКІВ

Після прокатки та термічної обробки елементний склад поверхні зразків є однаковим, але морфологія поверхні відрізняється суттєво (рис. 1). Зокрема на поверхні прокатаного зразка чітко видно риски, які вказують напрямок прокатки (див. рис. 1,а). Значення поверхневої шорсткості (R_a), виміряні в напрямку прокатки і перпендикулярно до нього, складають відповідно 0,173 та 0,740 мкм. Твердість поверхні після прокатки в середньому становить 3,8 ГПа.

Після термічної обробки на більшій частині поверхні зразків спостерігаються зерна розміром ~10 мкм (див. рис. 1,б). Фіксуються також зони, розмір зерен в яких не перевищує ~2...3 мкм. Поверхнева шорсткість, виміряна в напрямку прокатки і перпендикулярно до нього, складають відповідно 0,181 та 0,658 мкм, тобто подібна до значень, отриманих на прокатаному зразку. Твердість поверхні після термообробки становить ~2,6 ГПа, що помітно нижче за величину, отриману з прокатаного зразка.

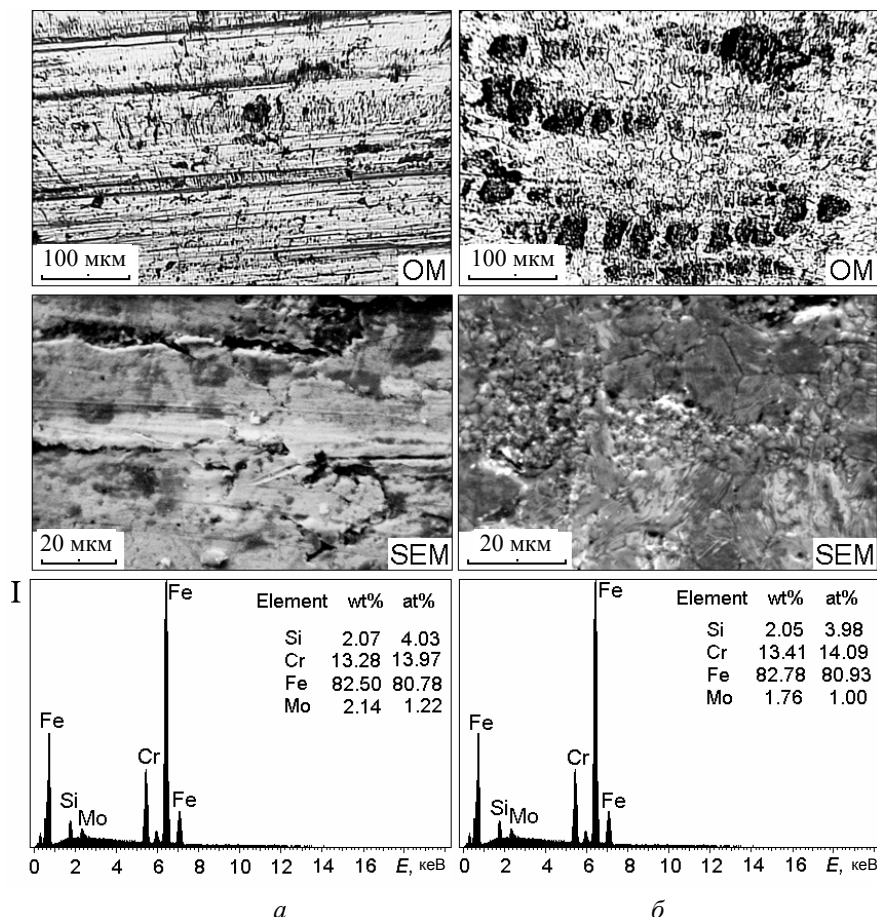


Рис. 1. Морфологія і відповідний елементний склад поверхні зразків сталі ЕП823 після прокатки (а) і термічної обробки (б)

На рис. 2 представлено кінетику приросту маси зразків у вакуумі ($P = 1,31 \cdot 10^{-5}$ атм, $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ атм) при 650 °С. Маса зростає стрибкоподібно впродовж початкових стадій окиснення і при тривалих витримках практично не змінюється. Середній приріст маси становить $\sim 0,07 \cdot 10^3$ г/см². Після окиснення поверхня зразків набуває темно-зеленого відтінку,

характерного для хромистих оксидних плівок, що підтверджується мікрорентгеноспектральним аналізом (рис. 3), згідно якого оксидна плівка помітно збагачена хромом. Рефлекси Fe і Мо спричинені впливом матриці, оскільки товщина плівки не перевищує 2...4 мкм. Розмір зерна плівки коливається в межах 3...5 мкм (див. рис. 3). Згідно з діаграмою

Елінггама [9], для забезпечення селективного окиснення хрому при температурі 650 °С парціальний тиск кисню (P_{O_2}) у вакуумі повинен знаходитись у межах $\sim (10^{-24} \dots 10^{-34})$ атм, що є значно нижче в порівнянні з даним експериментом ($P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ атм). Імовірно як дрібнозерниста структура сталі (10 мкм), так і її додаткове легування кремнієм (~ 2 мас.%Si) сприяють кінетичному утворенню саме оксидної плівки, збагаченої хромом, замість окалини на основі заліза при заданому парціальному тиску кисню.

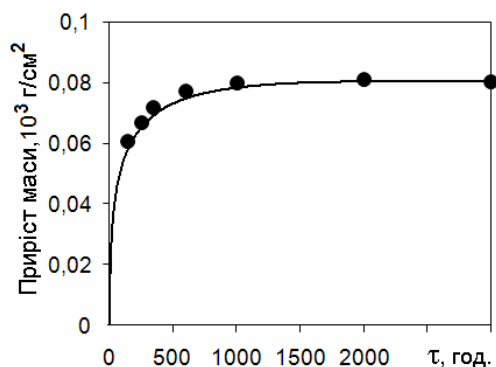


Рис. 2. Кінетика окиснення сталі ЕП823 у вакуумі ($P = 1,31 \cdot 10^{-5}$ атм, $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ атм) при 650 °С

3. КОРОЗИЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. МЕТОДИКА КОРОЗИЙНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки трьох партій досліджували в ідентичних умовах. Для цього їх фіксували в алундових тиглях, захищених сталевими ампулами, заливали свинцем при 350 °С і витримували в горизонтальній печі при 550 °С впродовж 1000 год. Під час витримок дзеркало розплаву контактувало з сухим повітрям. За таких умов на поверхні рідкого свинцю утворювалась окалина PbO червоного кольору, що свідчить про насиченість розплаву киснем. Обчислена за формулою $\lg C_{O[Pb]_{max}} = 3,2 - 5000 / T$ [10] концентрація кисню у свинці при 550 °С становить $1,3 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Після витримок зразки виймали з розплаву і швидко охолоджували в середовищі лабораторного повітря з метою фіксації високотемпературного фазового складу окалини, що утворилися. Залишки свинцю з поверхні зразків не видаляли для консервації окалини.

3.2. ОСОБЛИВОСТІ ОКИСНЕННЯ ПРОКАТАНИХ ЗРАЗКІВ У РОЗПЛАВІ СВИНЦЮ

Після витримки у розплаві свинцю, насиченому киснем (550 °С, 1000 год), початковий металевий блиск поверхні прокатаного зразка зникає, поверхня вкривається темно-сірою окалиною, морфологія якої представлена на рис. 4,а. Окалина складається переважно з Fe і O. У спектрі присутні також лінії свинцю. Результати рентгенофазового аналізу свідчать, що окалина складається з магнетиту (Fe_3O_4). Не зважаючи на те, що окалина вкриває більшу частину поверхні зразків, фіксуються також місця, де вона відшарувалась, оголюючи поверхню розділу «твердий метал–оксид» (див. рис. 4,б). Мікрорентгеноспектральний аналіз такої поверхні свідчить, що під-

оксидні шари помітно збіднені по Cr, Si і Mo у порівнянні з елементним складом сталі.

Дослідження поперечного перерізу зразків свідчить, що окалина має двошарову будову (рис. 5). Товщина окалини коливається в межах $\sim 4 \dots 8$ мкм. Зовнішній підшар А зростає від початкової межі розділу «твердий метал–рідкий свинець» ($X=0$) в напрямку розплаву. Він складається з Fe і O, а також містить Pb (спектр А). Внутрішній підшар В збагачений хромом (спектр В) у порівнянні з основою сталі (спектр С) і, подібно до зовнішнього підшару А, містить Pb.

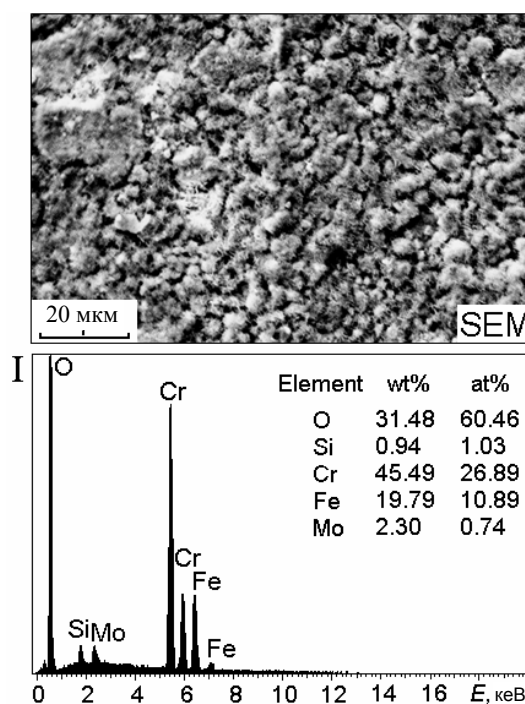


Рис. 3. Морфологія і відповідний елементний склад поверхні зразка сталі ЕП823 після препакування у вакуумі ($P = 1,31 \cdot 10^{-5}$ атм, $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ атм) при 650 °С

3.3. ОСОБЛИВОСТІ ОКИСНЕННЯ ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНИХ ЗРАЗКІВ У РОЗПЛАВІ СВИНЦЮ

Подібно до прокатаних зразків, на поверхні термічно оброблених також фіксується оксидний шар, який складається з Fe, O і Pb, але морфологія поверхневої плівки суттєво відрізняється і є більш дрібнозернистою для термічно оброблених зразків (порівняй рис. 4,а і б). Окалина також є двошаровою (А+В), але на додачу під внутрішнім хромистим підшаром В, який збагачений хромом і кремнієм (спектр В), фіксується зона внутрішнього окиснення (ЗВО) D (рис. 7). Концентрація хрому в ЗВО (спектр D) є незначно вищою від матриці, але нижчою у порівнянні з внутрішнім підшаром В. Слід зазначити, що зовнішній підшар А складається з пористої зони з голкоподібною морфологією, яка безпосередньо контактувала з розплавом, і з компактною зоною, що межує з внутрішнім підшаром В (див. рис. 7). Загальна товщина окалини (А+В+D) в середньому становить ~ 16 мкм, тобто в два рази більша за таку, яка утворилась на поверхні прокатаного зразка.

3.4. ОСОБЛИВОСТІ ОКИСНЕННЯ ПОПЕРЕДНЬО ОКСИДОВАНИХ ЗРАЗКІВ У РОЗПЛАВІ СВИНЦЮ

Попередньо окисдований зразок зберіг темно-зелене забарвлення поверхні, притаманне вихідному стану, і після витримки у свинці. Елементний склад і морфологія поверхні також не змінилися у порів-

нянні з вихідним станом (після окисдування у вакуумі). На поверхні фіксується тонка оксидна плівка на основі хрому (порівняй спектри на рис. 8 і 3). Це свідчить про фазово-структурну стабільність попередньо сформованої оксидної плівки навіть у свинцевому розплаві з високим окиснювальним потенціалом.

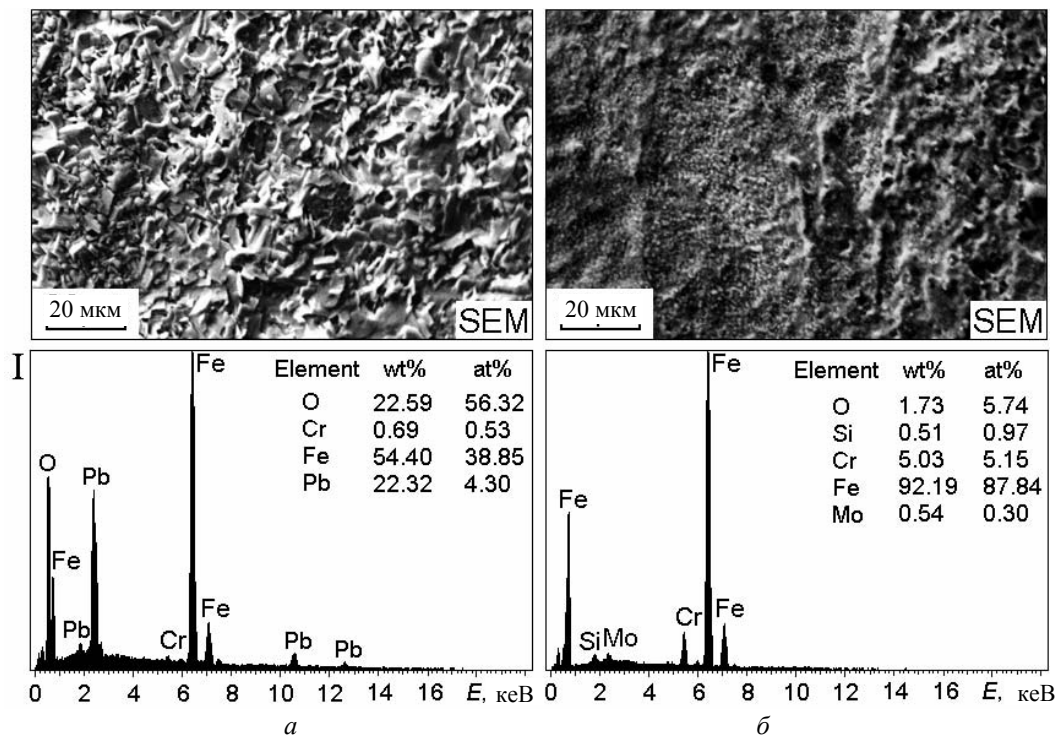


Рис. 4. Морфологія і відповідний елементний склад поверхні зразка сталі ЕП823 (партия 1) після витримки у розплаві кисневмісного свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O) при 550 °C впродовж 1000 год

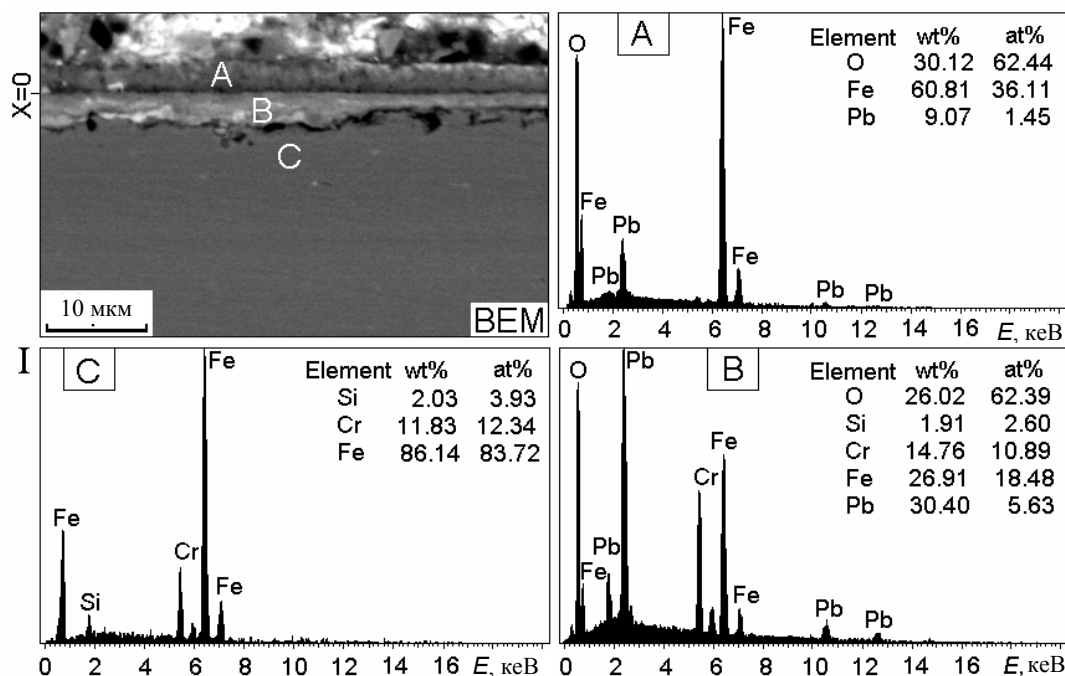


Рис. 5. Поперечний переріз і відповідний елементний склад зон А (зовнішній оксидний підшар), В (внутрішній оксидний підшар) і С (матриця), сформованих на зразках сталі ЕП823 (партия 1) після витримки в розплаві кисневмісного свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O) при 550 °C впродовж 1000 год,

X=0 – початкова межа розділу «твердий метал–рідкий свинець»

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1. ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ОКСИДУВАННЯ

Позитивний вплив попереднього оксидування на корозійну тривкість сталей в розплавах важких металів був відзначений в декількох роботах [11-15]. Так, Кондо і Такахаші [11] вивчали вплив попереднього оксидування в середовищі водяної пари і повітря (773 К; 12, 24 і 72 год) на корозійну поведінку сталей в потоці кисневмісної евтектики Pb-Bi ($V = 1$ м/с, 823 К, $C_{O[Pb-Bi]} = 3,7 \cdot 10^{-8}$ мас.%, 500 год). Встановлено, що втрати ваги попередньо оксидованих зразків були меншими в порівнянні з необробленими. Зроблено висновок, що попереднє оксидування є ефективним, з точки зору зменшення корозійних втрат і попередження розчинення матеріалів у свинцевому розплаві на початкових етапах взаємодії.

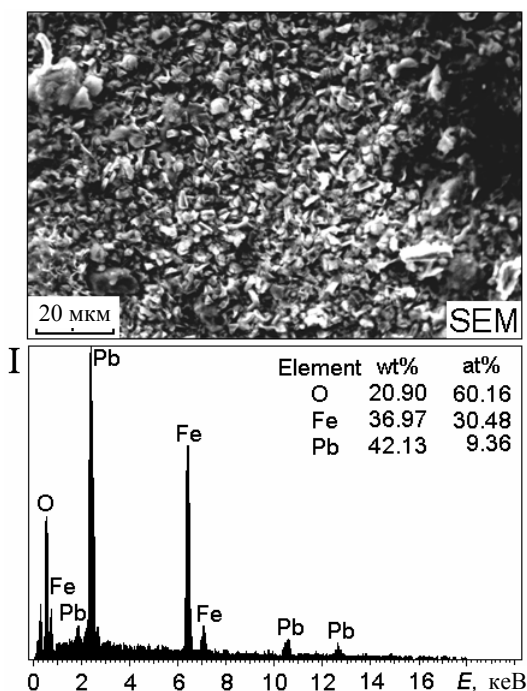


Рис. 6. Морфологія і відповідний елементний склад поверхні зразка сталі ЕП823 (партия 2) після витримки в розплаві кисневмісного свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O) при 550 °C впродовж 1000 год

Ячменьов та ін. [12] застосовували три середовища для попереднього оксидування, а саме: 1 – розплав Pb-Bi, насичений киснем; 2 – пари води і 3 – CO_2 . Відзначається, що оптимально корозійно стійкості сталей, легованих кремнієм, досягається саме при одночасному використанні попереднього оксидування та підтримки оптимального окиснювального потенціалу рідкометалевого середовища.

Лілард та ін. [13] вивчали вплив попереднього оксидування на корозію сталей HT-9 і 316 у розплаві евтектики Pb-Bi, яка містила 10^{-4} та 10^{-6} мас.% O при 473 та 698 К відповідно. Зразки обох сталей попередньо оксидували при 800 °C у газовій суміші повітря / H_2O впродовж 48 год (HT-9) і 64 год (316). Сформовані таким чином окалини мали двошарову будову і склалися з зовнішнього підшару на основі заліза $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ та внутрішнього підшару, збага-

ченого хромом $(Cr, Fe)_2O_3$. Автори відмічають, що витримка сталі HT-9 в Pb-Bi спричинює ріст оксидного шару на основі заліза на поверхні окалини, сформованої попереднім оксидуванням. Витримка сталі 316 у розплаві також спричинює ріст окалини, але нову окалину важко було відрізнити від попередньо сформованої.

Креспо і співавтори [14] досліджували корозійну тривкість мартенситної сталі F82Hmod після попереднього оксидування на повітрі при 600 °C (2 год). Після такої обробки на поверхні сталі утворилася двошарова оксидна плівка товщиною 9 мкм. Зовнішня частина плівки (6 мкм) складалася із заліза і кисню, а внутрішня містила також хром. Корозійні витримки проводили в розплаві евтектики Pb-Bi при 400 та 600 °C за умов розчинення і окиснення (10^{-8} мас.% O). За умов розчинення відбувався розпад окалини, в той час як у кисневмісному розплаві оксидний шар, утворений попереднім оксидуванням, зберігся, що цілком узгоджується з термодинамічними розрахунками стабільності бінарних оксидів у свинцевих розплавах [3]. Автори зазначають, що при низькій концентрації кисню в розплаві ($C_{O[Pb-Bi]} < 10^{-8}$ мас.% O) попереднє оксидування відтермінує, але не запобігає корозії (розчиненню) твердого матеріалу в розплаві. Навпаки, коли концентрація кисню у розплаві є достатньою, операція попереднього оксидування забезпечує ріст гомогенного і стійкого до проникнення рідкого металу оксидного шару.

Нещодавно Чен зі співавторами [15] дослідили поведінку сталі 316, попередньо оксидованої на повітрі при 800 °C впродовж 60 год, у розплаві Pb-Bi, насиченому киснем при 550 °C (1335 год). Після попереднього оксидування товщина оксидної плівки не перевищувала 1 мкм. Після витримки в розплаві на поверхні сталі фіксували типову двошарову магнетитну окалину товщиною 19 мкм. Тобто плівка, сформована в газовому середовищі, не була захисним бар'єром для подальшого окиснення в евтектиці.

У вищезгаданих дослідженнях методами попереднього оксидування на поверхні сталей формували оксидні шари на основі заліза. В даній роботі на поверхні сталі ЕП823 методом оксидування у вакуумі сформували оксидну плівку на основі хрому. Отримані результати свідчать, що хромиста оксидна плівка ефективно захищає сталь від утворення двошарової окалини на основі магнетиту при подальшому окисненні в розплаві свинцю з високим окиснювальним потенціалом.

4.2. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Джонсон зі співавторами [16] відзначає, що на поверхні зразків сталі 316/316L, зі станом поверхні після холодної прокатки, при витримці в неізотермічному, контрольованому за киснем розплаві Pb-Bi, при 550 °C (3000 год) утворюється захисна хромиста оксидна плівка, в той час як на відпалених зразках за тих же умов взаємодії формується товстіша, менш захисна окалина, яка складається з зовнішнього підшару, сформованого на базі заліза і внутрішнього змішаного підшару (Fe + Cr). Різниця у формуванні

оксидних шарів пояснюється розміром зерен на холоднокатаному і відпаленому матеріалі: 10 та 40 мкм відповідно. Автори наголошують, що дрібнозерниста структура, отримана після холодної прокатки, є більш сприятливою для формування захисної (хромистої) оксидної плівки, що добре узгоджується із закономірностями газового окиснення.

Солер та ін. зробили подібний висновок стосовно аустенітних сталей AISI 316L та AISI 304L, зразки яких витримували в розплаві евтектики Pb-Bi за різноманітних температурно-концентраційних умов взаємодії [17]. З точки зору авторів, краща стійкість до окиснення в розплаві сталі AISI 304L спричинена саме станом поверхні зразків після холодної деформації.

Протилежного висновку дійшли Чанг та ін. [18], які відзначили, що дрібнозерниста структура зразків мартенситної сталі T-410, отримана після холодної деформації, може бути причиною рідкометалевої корозії (глибина корозійної зони досягала 300 мкм після 3000 год експозиції), яка мала місце при витримці в потоці контрольованої за киснем евтектики Pb-Bi при 550 °C, в той час, як на поверхні інших сталей мартенситного формувалась типова двошарова магнетитна окалина.

Мюллер та ін. чітко відносять різну корозійну поведінку сталей аустенітного класу AISI316L та 1.4970 в потоці евтектики Pb-Bi (550 °C, 10^{-6} мас.% O) до їх різної структури [19]: сталь AISI 316L була крупнозерниста в порівнянні зі сталлю 1.4970, яка мала дрібнозернисту структуру (< 1 мкм). Автори відмічають, що дрібнозерниста структура сталі 1.4970 сприяє проникненню розплаву у внутрішню шпінельну зону впродовж початкових етапів росту окалини при 550 °C. Однак при температурі взаємодії 600 °C на поверхні сталі

1.4970 утворювалась двошарова окалина, в той час як на зразках сталі AISI 316L спостерігали глибоке проникнення рідкого металу в твердий, яке супроводжувалось значним ерозійним пошкодженням [20]. Після довготривалих витримок (4000 год) на зразках сталі 1.4970 також фіксували характерні для рідкометалевої корозії зони (100 мкм) з селективним вимиванням нікелю і проникненням рідкого металу [19].

Наші нещодавні дослідження по впливу поверхневої механоімпульсної обробки (МІО) на стійкість до окиснення сталі 20X13 у розплаві свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O, 550 °C, 1000 год) свідчать, що інтенсивність окиснення суттєво залежить від режимів МІО. Зокрема, значна пластична деформація поверхні може спричинити не тільки утворення нанокристалічної структури, сприятливої для утворення захисних оксидних шарів при наступній витримці в кисневмісному свинці, але і до значних мікро- та макродефектів, які лише інтенсифікують окиснення [21]. Оптимум стійкості до окиснення досягається за рахунок утворення в приповерхневому шарі твердого матеріалу зміцненої нанокристалічної зони з великою протяжністю границь, яка сприяє селективній дифузії хрому в оксидну плівку.

Таким чином, як і очікувалось, на відміну від газових середовищ, вплив величини зерна на корозійну тривкість сталей в свинцевих рідкометалевих середовищах є двояким і суттєво залежить від концентрації кисню в розплаві, а саме: чим менше зерно твердого матеріалу, тим вища його стійкість до окиснення в кисневмісному розплаві, і навпаки для «чистого» розплаву, коли превалює розчинення, корозійні втрати тим менші, чим більшим є середній розмір зерна твердого металу.

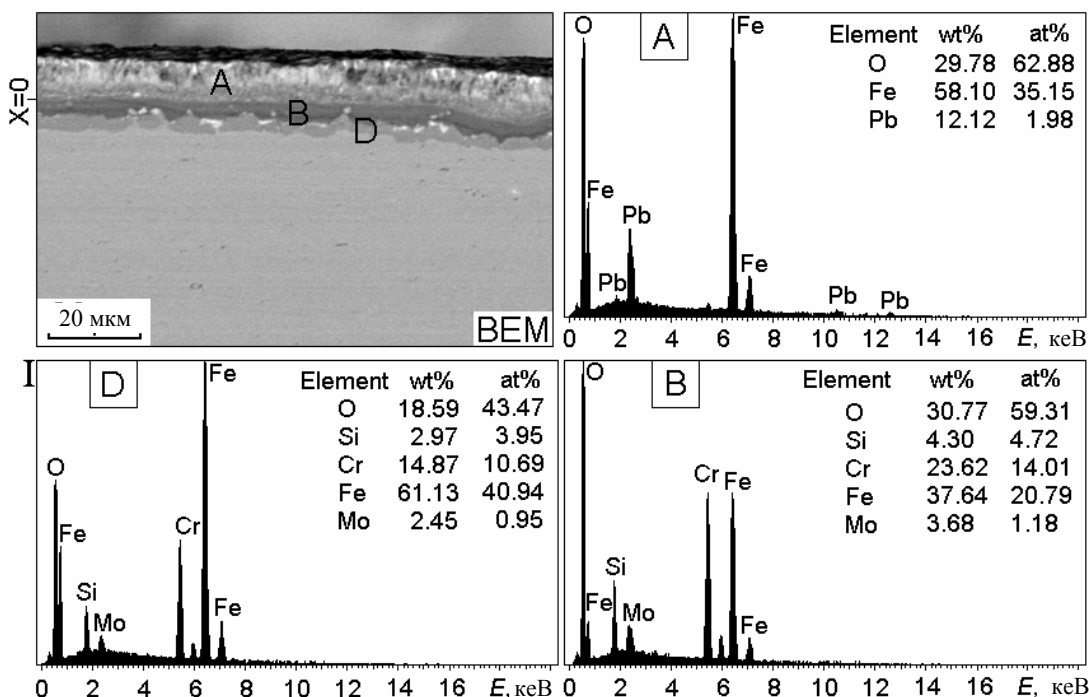


Рис. 7. Поперечний переріз і відповідний елементний склад зон А (зовнішній оксидний підшар), В (внутрішній оксидний підшар) і D (зона внутрішнього окиснення), сформованих на зразках сталі ЕП823 (партия 2) після витримки в розплаві кисневмісного свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O) при 550 °C впродовж 1000 год, X = 0 – початкова межа розділу «твердий метал–рідкий свинець»

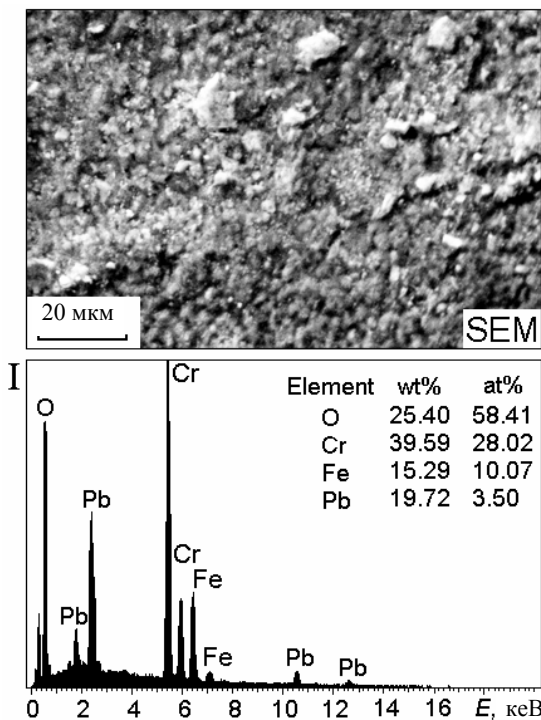


Рис. 8. Морфологія і відповідний елементний склад поверхні зразка сталі EP823 (партия 3) після витримки в розплаві кисневмісного свинцю ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O) при 550 °C впродовж 1000 год

5. РЕЗЮМЕ

Взаємодія сталі феритомартенситного класу EP823 після різних видів попередньої обробки (холодної деформації, термічної обробки і вакуумного оксидування) з розплавом статичного свинцю, насиченому киснем ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O, 550 °C, 1000 год), свідчить, що стійкість до окиснення сталі можна покращити попередньою холодною деформацією і попереднім вакуумним оксидуванням, оскільки інтенсивність окиснення зменшувалась у ряду: термооброблений зразок → прокатаний → попередньо окисдований. Окиснення холоднодеформованих і термічно оброблених зразків супроводжується утворенням двошарової магнетитної окалини. Хромиста оксидна плівка, сформована у вакуумі, є ефективним бар'єром для дифузії іонів заліза і росту двошарової магнетитної окалини навіть у розплаві свинцю з високим окиснювальним потенціалом. Комбінація поверхневої деформації і попереднього оксидування у вакуумі може бути ефективним методом інженерії поверхні для оптимізації потенціалу хрому в сталях з метою підвищення їх стійкості до окиснення в свинцевих теплоносіях.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

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. Jachmenov, 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. Б.А. Шматко, А.Е. Русанов. Оксидная защи-

та металлов в расплавах свинца и висмута // *Физико-химическая механика материалов*. 2000, т. 36, №5, с. 49–58.

4. O. Yeliseyeva, V. Tsisar, G. Benamati. Influence of temperature on the interaction mode of T91 and AISI316L steels with Pb–Bi melt saturated by oxygen // *Corrosion Science*. 2008, v. 50, p. 1672–1683.

5. В.П. Цисар, В.Н. Федирко, О.И. Елисеєва. Коррозионная стойкость сталей и армко-Fe в расплаве свинца, насыщенного кислородом при 550 °C // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, №2, с. 155-159.

6. O. Yeliseyeva, V. Tsisar, Ya. Matychak, V. Fedirko, T. Muroga, Z. Yao. Conception of operation of in-situ oxide coatings concerning liquid metal cooling systems // *Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS). Workshop proceedings*. Karlsruhe, Germany, 2007, p. 401-416.

7. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, 2007 Edition. (<http://www.nea.fr/html/science/reports/2007/nea6195-handbook.html>).

8. H.J. Grabke, E.M. Muller-Lorenz, S. Strauss, et al. Effects of grain size, cold working, and surface finish on the metal-dusting resistance of steels // *Oxidation of Metals*. 1998, v. 50, №3/4, p. 241-254.

9. N. Birks, G.H. Meier, and F.S. Pettit. Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals // *2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, 2006*, p. 338.

10. Б.Ф. Громов, Ю.И. Орлов, П.Н. Мартынов, В.А. Гулевский. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец–висмут, свинец) // *Сб. докл. Конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях»*. Обнинск: ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 1999, т. 1, с. 92–106.

11. M. Kondo, M. Takahashi. Effect of Surface Roughness and Pre-oxidation of Steels on Corrosion Behavior in a Liquid Lead-bismuth Flow // *ANS Annual Meeting, 2004 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP'04). Pittsburgh, June 13-17, 2004, PA USA*.

12. Г.С. Ячменев, А.Е. Русанов, Б.Ф. Громов, Ю.С. Беломытцев, Н.С. Скворцов, А.П. Демишонов. Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутевоом теплоносителе // *Сб. докладов Конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях»*. Обнинск: ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 1999, т. 1, с. 136–145.

13. R.S. Lillard, C. Valot, M.A. Hill, D. Dickerson, R.J. Hanrahan. Influence of preoxidation on the corrosion of steels in the liquid lead-bismuth eutectic // *Corrosion*. 2004, v. 60, №11, p. 1031-1044.

14. L. Soler Crespo, F.J. Martin Munoz, D. Gomez-Briceno. Short-term static corrosion tests in lead-bismuth // *Journal of Nuclear Materials*. 2001, v. 296, p. 273-281.

15. X. Chen, J.F. Stubbins, P. Hosemann, A. Michael Bolind. Analysis of corrosion scale structure

of pre-oxidized stainless steel 316 in molten lead bismuth eutectic and the relation to impedance spectroscopy response // *Journal of Nuclear Materials*. 2010, v. 398, p. 172–179.

16. A.L. Johnson, D. Parsons, J. Manzerova, D.L. Perry, D. Koury, B. Hosterman, J.W. Farley. Spectroscopic and microscopic investigation of the corrosion of 316/316L stainless steel by lead–bismuth eutectic (LBE) at elevated temperatures: importance of surface preparation // *Journal of Nuclear Materials*. 2004, v. 328, p. 88–96.

17. L. Soler, F.J. Martin, D. Gomez-Briceno, and F. Hernandez. Stainless steel protection efficiency by “in situ” oxide layer formation in lead bismuth at 535 – 600 °C // *CDROM of Eurocorr05*. Lisbon, Portugal, 2005.

18. J. Zhang, N. Li, Y. Chen, A.E. Rusanov. Corrosion behaviors of US steels in flowing lead-bismuth eutectic (LBE) // *Journal of Nuclear Materials*.

2005, v. 336, p. 1–10.

19. G. Muller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmerman, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov. Behavior of steels in flowing liquid PbBi eutectic alloy at 420–600 °C after 4000–7200 h // *Journal of Nuclear Materials*. 2004, v. 335, p. 163–168.

20. G. Muller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov. Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600 °C after 2000 h // *Journal of Nuclear Materials*. 2002, v. 301, p. 40–46.

21. В.П. Цісар, О.І. Єлісеєва, В.І. Кирилів, В.А. Волошин. Вплив поверхневої механо-імпульсної обробки на окиснення сталі Fe-0,2C-13Cr-0,3Si у розплаві свинцю // *ФХММ*. 2009, №5, с. 100-106.

Статья поступила в редакцию 21.06.2011 г.

ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ СТАЛИ ЭП823 В РАСПЛАВЕ СТАТИЧЕСКОГО СВИНЦА

В.П. Цісар

Исследовано окисление ферритомартенситной стали ЭП823 в расплаве статического свинца, насыщенного кислородом ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% O), при 550 °C на протяжении 1000 ч в зависимости от предварительной обработки, а именно, после прокатки, термической обработки и оксидирования в вакууме. Установлено, что интенсивность окисления в расплаве уменьшается в ряду: термически обработанный образец → прокатанный → предварительно оксидированный. Окисление термически обработанного и прокатанного образцов сопровождалось формированием двухслойной магнетитной окалины. Хромистая оксидная пленка, сформированная предварительно в вакууме, эффективно защищает сталь от интенсивного окисления (формирования магнетитной окалины) в расплаве свинца с высоким окислительным потенциалом.

INFLUENCE OF ROLLING AND PRE-OXIDATION ON THE OXIDATION RESISTANCE OF EP823 STEEL IN STATIC LEAD MELT

V.P. Tsisar

The oxidation behaviour of ferritic-martensitic EP823 steel in cold rolled, thermally treated and pre-oxidized conditions in static lead melt saturated by oxygen ($1.3 \cdot 10^{-3}$ wt. % O) at 550 °C for 1000 h was investigated. The peculiarities of oxide layers formation depending on the pre-treatment were determined. The oxidation intensity decreased according with the following sequence: thermally treated sample → cold-rolled sample → pre-oxidized sample. The oxidation of cold rolled and thermally treated samples was accompanied by formation of duplex magnetite scale. The chromium-based oxide film formed by vacuum pre-oxidation protected the steel surface from the intensive oxidation (formation of magnetite-based duplex scale) in the highly-oxidizing lead melt.