

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ НЕРЖАВНОЇ СТАЛІ AISI 310s У РОЗПЛАВІ СВИНЦЮ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 450°C

А. В. КЛИМЕНКО¹, С. Ю. КОВАЛЕНКО¹, Г. О. ПОЛІШКО¹,
А. Ю. ТУНІК¹, М. В. БИК², О. І. БУКЕТ², О. А. ШАПРО³

¹ Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ;

² Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського";

³ GenCell Ltd, Петах-Тиква, Ізраїль

Досліджено корозійну тривкість зразків нержавної сталі AISI 310s у розплаві свинцю за температури 450°C з обмеженим доступом кисню. За результатами корозійних випробувань встановлено, що швидкість корозії цієї сталі знижується з 0,474 до 0,045 mm/year зі збільшенням тривалості випроб з 240 до 1440 h, відповідно. Ймовірною причиною такої зміни швидкості є утворення захисних оксидних плівок на поверхні зразків. За допомогою сканувальної та оптичної мікроскопії виявлено зміни структури та складу продуктів корозії, які утворюються на поверхні, зі збільшенням тривалості випробувань. Встановлено, що зі зростанням тривалості випроб до 720 h на поверхні утворюється однорідна та щільна структура шару продуктів корозії. Шар продуктів корозії складу O, Si, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni та Pb, сформований після 240 h випробувань, переходить у двошарову структуру з чітким поділом шарів, які відрізняються за складом. Так, біля поверхні основного металу шар складався з O, Cr, Fe, Ni і Pb, а шар, що контактує з розплавом свинцю – з O, Cr, Fe та Pb. Встановлено коагуляцію карбідів в основному металі та їх осадження на межах зерен і лініях вальцювання після 720 h випробувань. Визначено, що мікротвердість основного металу становить 1650±50, 1855±45 та 1730±60 МПа після 240, 720 та 1440 h випробувань у розплаві свинцю, відповідно, а продуктів корозії – 3710±425 і 3020±615 МПа після 240 і 720 h випробувань.

Ключові слова: корозійна тривкість, нержавна сталь, розплав свинцю, сканувальна та оптична мікроскопія.

The corrosion resistance of AISI 310s stainless steel samples in lead melt at 450°C with limited oxygen access is studied. According to the results of corrosion tests, it is found that the dynamics of changes in the corrosion rate of AISI 310s steel shows a tendency to decrease from 0.474 mm/year to 0.045 mm/year with increasing test duration from 240 to 1440 h, respectively. Possibly, the corrosion rate change of steel AISI 310s is due to the formation of protective oxide films on the surface of the samples. According to the results of scanning and optical microscopy, the changes in the structure and composition of corrosion products formed on the surface with an increase in the duration of testing is shown. It has been established that with test duration increase to 720 h, a homogeneous and dense structure of the corrosion product layer is formed on the surface. The layer of corrosion products of the composition O, Si, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni and Pb, formed after 240 h of testing, turns into a two-layer structure with a clear separation of layers that differ in composition. Thus, near the surface of the base metal, the layer of corrosion products consisted of O, Cr, Fe, Ni and Pb, and the layer in contact with the lead melt – O, Cr, Fe and Pb. In addition, coagulation of carbides on the base metal and their precipitation along the grain boundaries and along the rolling lines after 720 h of test is established. It is found that the microhardness of the base metal is 1650±50 MPa, 1855±45 MPa and 1730±60 MPa after

Контактна особа: А. В. КЛИМЕНКО, e-mail: Aklimenko@meta.ua

240, 720 and 1440 h of testing in lead melt, respectively, while the microhardness of the corrosion products is 3710 ± 425 MPa and 3020 ± 615 MPa after 240 and 720 h of testing, respectively.

Keywords: *corrosion resistance, stainless steel, lead melt, scanning and optical microscopy.*

Вступ. Тривалість експлуатації будь-якої металоконструкції залежить від корозійно-механічних характеристик конструкційного матеріалу. Вплив агресивного середовища може суттєво скоротити термін служби як окремих її вузлів, так і всієї конструкції через утворення та розвиток корозійних процесів [1–4]. Для ядерних реакторів IV покоління найперспективнішими як теплоносії вважають свинець і свинцево-вісмуту евтектику [3–10]. Однак використання реакторних контурів з технологією важких рідких металів як теплоносіїв пов'язане з проблемою корозії та ерозії конструкційних матеріалів через високу розчинність його компонентів (Ni, Cr, Mn, Fe, Si) у розплавах свинцю внаслідок тривалого терміну служби в агресивному середовищі [3–9]. Крім того, відзначають здатність ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 і SiC, які погано розчиняються в теплоносії, обмежувати його корозійну дію і неоднорідність окиснення сталі у свинці за підвищення температури понад $500 \dots 550^\circ C$, що пов'язано зі зміною масообміну, тобто характером дифузії Cr і Fe до оксидної плівки та через плівку, а також дифузії кисню з розплаву до поверхні сталі [9]. При цьому зміна взаємодії від окиснення до корозії рідкого металу, тобто розчинення компонентів сталі у рідкому металі з проникненням розплаву в матрицю, відбувається за температури $\sim 550^\circ C$, що в умовах, регульованих киснем, пов'язано з наближенням потенціалу окиснення розплаву до термодинамічного потенціалу окиснення Fe_3O_4 з підвищенням температури [8, 11]. Враховуючи необхідність ефективного використання таких реакторних систем, дослідили можливість застосування сталей різних класів (хромові сталі феритного та феритно-мартенситного класів, аустенітні сталі) для роботи за нижчих температур (температура активної зони реактора) та температур $1000 \dots 1200^\circ C$ (області ядра, матеріал оболонки), що потрібно для компенсації перехідних температур через втрату потоку [4–11].

Мета роботи – дослідити кінетику корозії аустенітної сталі AISI 310s у розплавленому свинцю за температури $450^\circ C$.

Матеріали та методи. Досліджували зразки аустенітної нержавної сталі AISI 310s з довжиною робочої частини 4 mm, вирізані зі стрижневого матеріалу $\varnothing 10$ mm. Хімічний склад сталі такий: 54,82% Fe, 23,57% Cr, 18,11% Ni, 1,96% Mn, 1,07% Si, 0,46% Al. Структура основного металу складається з рівновісних зерен аустеніту розміром $5 \dots 25 \mu m$. Неметалеві включення розташовані переважно вздовж меж зерен. Мікротвердість за Віккерсом у вихідному стані становить 1630 ± 50 MPa. Хімічний склад розплаву свинцю – 99,99% Pb. Поверхню очищали наждачним папером середньої зернистості 180WPF з подальшим промиванням як проточною, так і дистильованою водою, протиранням фільтрувальним папером та знежиренням етиловим спиртом. Для визначення швидкості корозії підготовлені зразки та зразки після випробування зважували на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до $0,00005$ g. Швидкість корозії оцінювали методом масометрії:

$$i_k = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

$$i_c = \frac{8,76 \cdot i_k}{\rho_{Me}}, \quad (2)$$

де i_k – масовий показник швидкості корозії, $g/(m^2 \cdot year)$; i_c – глибинний показник швидкості корозії, mm/year; Δm – середнє значення втрати маси трьох зразків

після випробувань, g ; S – середнє значення площі трьох зразків, m^2 ; τ – тривалість випробувань, h ; 8,76 – коефіцієнт перерахунку; ρ_{Me} – густина металу, g/m^3 .

Хімічно видаляли розплав свинцю зі зразків розчином, що містить оцтову кислоту, перекис водню та етиловий спирт у співвідношенні 1:1:1. Металографію зразків здійснювали на оптичному мікроскопі Neophot-32, а дюрOMETричний аналіз – за допомогою твердоміра LECO M-400 за навантаження 0,5 N. Досліджували структуру та визначали елементний склад методом рентгеноспектрального мікроаналізу (XRSM) на сканувальному електронному мікроскопі Tescan MIRA 3 LMU з енергодисперсійним спектрометром (EDS) Oxford X-max 80 mm² (модель INCA Energy-350 від Oxford Instruments, UK). Для дослідження мікроструктури здійснювали електролітичне травлення зразків у водному розчині (NH₄)₂SO₄ (20 mass%) напругою 12...15 V з витримкою 15...30 s і температурою розчину 20°C. Корозійні випробування зразків виконували за температури розплаву свинцю 450°C в режимі 24/7 упродовж 1440 h з проміжним відбором проб через 240, 480, 720, 1000 і 1440 h. Випробовували в керамічних тиглях, поміщених в автоклави для обмеження доступу кисню.

Результати та обговорення. Поведінка нержавної сталі AISI 310s у розплаві свинцю при 450°C упродовж 240, 720, 1000 і 1440 h подібна. Для всіх зразків характерні незначні окремі поверхневі локальні корозійні пошкодження та утворення шаруватої структури продуктів корозії, які мають низьку адгезію до поверхні. Як відомо, для структури матриці аустенітних сталей у розплаві свинцю при 550°C характерне руйнування поверхневих шарів внаслідок травлення меж зерен, які виконують роль дислокаційних концентраторів – каталізаторів корозійного процесу [4, 7]. Металографічний аналіз зразків сталі після випробувань показав, що при 450°C структура матриці сплаву не змінюється зі збільшенням часу витримки в розплаві (рис. 1). Аустенітна структура представлена рівновісними округлими зернами різного розміру (від 5 до 35 μm) без слідів скочування як у вихідному стані, так і після 1440 h витримки. Мікротвердість основного металу у вихідному стані становить 1630±50 МПа. Виявлені дисперсні включення TiN правильної геометричної форми, які хаотично розташовуються в металевій матриці основного металу після 240 h витримки в розплаві. На межах зерен і вздовж тіла зерна є неметалеві включення. Після 720 h випробувань структура продуктів корозії залишається щільною, місцями є розриви, що свідчить про несучільність оксидної плівки.

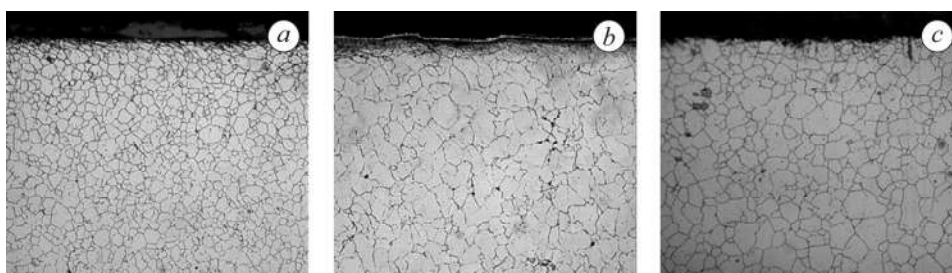


Рис. 1. Мікроструктура зразків сталі AISI 310s після витримки у розплаві свинцю при 450°C: *a* – 240 h; *b* – 720 h; *c* – 1440 h.

Fig. 1. Microstructure of AISI 310s steel samples after exposure to lead melt at 450°C: *a* – 240 h; *b* – 720 h; *c* – 1440 h.

При цьому встановлено коагуляцію карбідів в основному металі та їх осадження на межах зерен і лініях вальцювання після 720 h випробувань. У зв'язку з цим чітко реєструють лінії вальцювання. За тривалості 1440 h також спостеріга-

емо неметалеві включення, хаотично розташовані на межах зерен і в тілі зерна, але оксидний шар зруйнований. Ліній вальцювання не фіксуємо. Встановлено, що мікротвердість основного металу становить 1650 ± 50 , 1855 ± 45 та 1730 ± 60 МПа після 240, 720 та 1440 h випробувань у розплаві свинцю, відповідно, а мікротвердість продуктів корозії – 3710 ± 425 та 3020 ± 615 МПа після 240 та 720 h випробувань. Загалом зростання зерна аустеніту впродовж випробувань не спостерігали. Середній розмір зерен аустеніту $35 \mu\text{m}$. У структурі основного металу як у вихідному стані, так і після витримки впродовж 240, 720, 1440 h є частинки твердіючої фази, які осідають на межах зерен аустеніту та вздовж тіла зерна.

За результатами корозійних випробувань встановлено, що швидкість корозії сталі AISI 310s знижується зі збільшенням їх тривалості. Так, швидкість корозії у розплаві свинцю становила 0,474, 0,124, 0,087, 0,054 і 0,045 mm/year через 240, 480, 720, 1000 і 1440 h витримки, відповідно. Ймовірною причиною цього є утворення захисних оксидних плівок на поверхні зразків. Результати сканувальної та оптичної мікроскопії засвідчили зміну структури та складу продуктів корозії, утворених на поверхні, зі збільшенням тривалості випробувань (рис. 2–4).

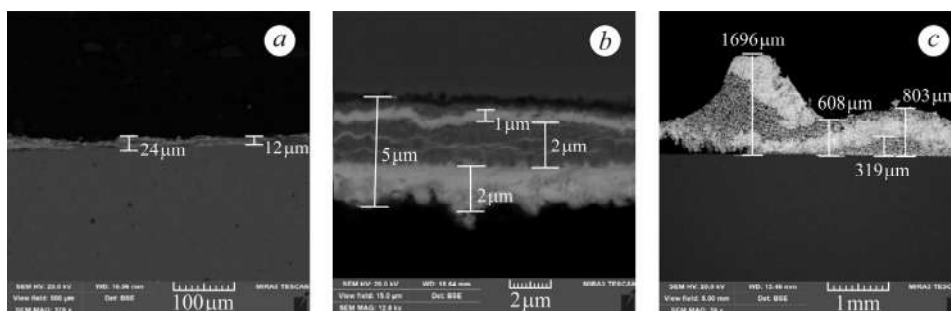
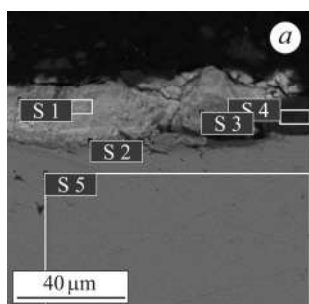
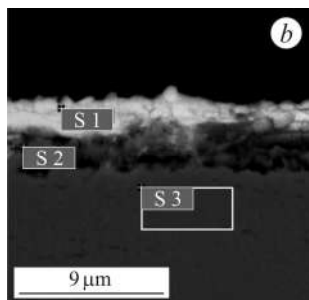


Рис. 2. Мікроструктура зразків сталі AISI 310s після 240 h (a), 720 h (b) та 1440 h (c) випробувань у розплаві свинцю при 450°C з результатами вимірювань.

Fig. 2. Microstructure of the AISI 310s steel surface after 240 h (a), 720 h (b) and 1440 h (c) of testing at 450°C in lead melt with the measurement results.



Spectrum	O	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Pb
	wt%							
S 1	20,20	0,56	–	10,84	0,89	24,17	4,31	39,03
S 2	3,68	0,56	0,62	22,11	2,17	50,64	14,97	5,25
S 3	7,16	0,63	–	23,34	3,24	48,98	2,36	14,28
S 4	2,44	96,49	–	0,40	–	0,68	–	–
S 5	–	0,94	–	23,92	2,03	55,07	18,05	–



Spectrum	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Pb
	wt%						
S 1	16,47	–	8,41	–	1,77	–	81,95
S 2	6,17	0,43	15,79	1,21	48,34	15,76	12,30
S 3	0,54	0,31	21,77	1,41	56,95	19,01	–

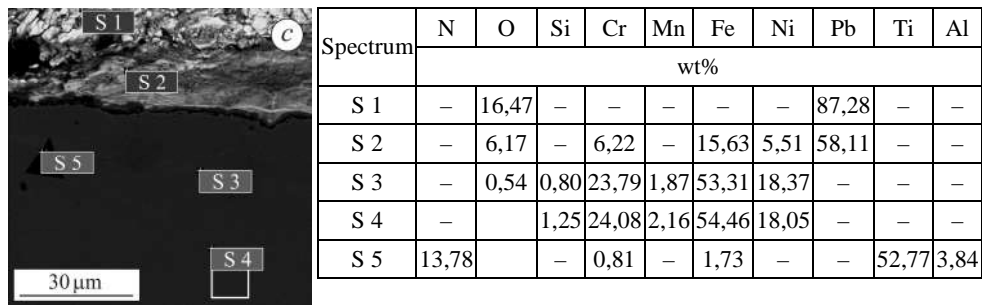


Рис. 3. Результати спектрального аналізу розподілу елементів основного металу сталі AISI 310s та складу поверхневого шару після 240 (a), 720 (b) і 1440 h (c) випробувань у розплаві свинцю при 450°C.

Fig. 3. Spectral measurement results of distribution of the base metal elements of AISI 310s steel and the surface layer composition after 240 (a), 720 (b) and 1440 h (c) of testing in the molten lead at 450°C.

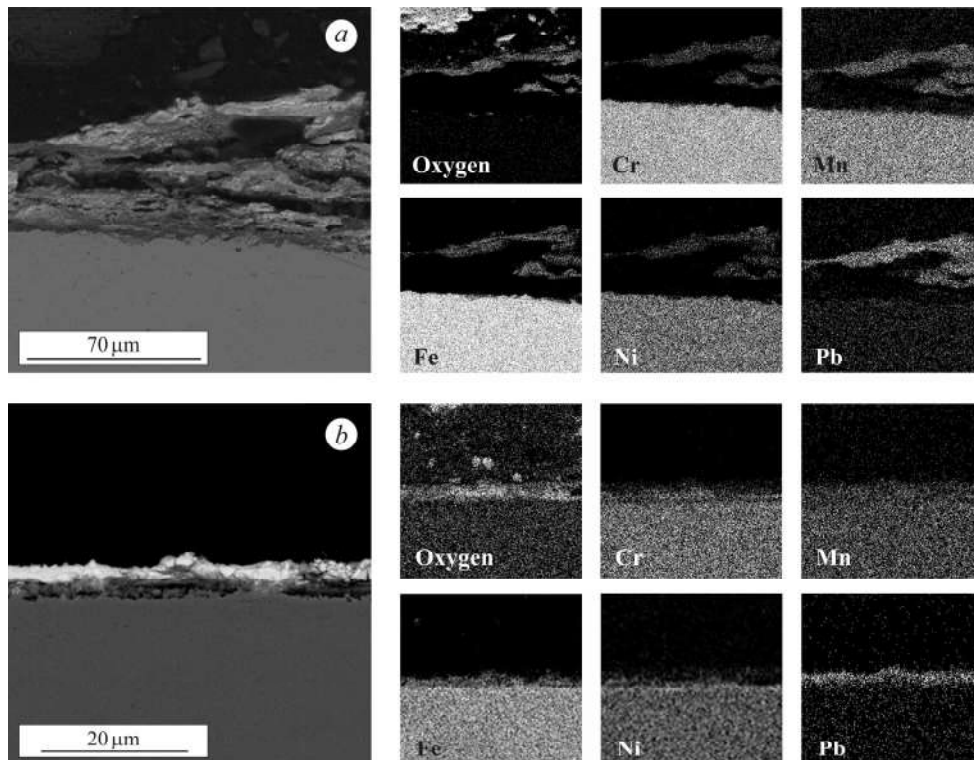


Рис. 4. Розподіл хімічних елементів (картування) у структурі мікрошліфа зразка сталі AISI 310s після 240 (a) та 720 h (b) випробувань у розплаві свинцю при 450°C.

Fig. 4. Chemical elements distribution in the structure of a sample of the AISI 310s steel microsection after 240 (a) and 720 h (b) of testing in the molten lead at 450°C.

Поверхневі пошкодження шарів настільки незначні, що не призводять до проникнення свинцю з розплаву вглиб матриці навіть після 1440 h витримки (рис. 3). Проте розчинення Cr, Ni, Mn і Si вже спостерігаємо через 240 h. Встановлено, що зі збільшенням тривалості випробування до 720 h утворюється однорідна та щільна структура шару продуктів корозії, який складається з O, Si, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni та Pb і сформований вже через 240 h випробування. Він переходить у двошарову структуру з чітким поділом шарів, які відрізняються за складом –

прилеглий безпосередньо до основного металу (O, Cr, Fe, Ni і Pb) і контактуючий з розплавом свинцю (O, Cr, Fe і Pb), і не змінюється з часом та зберігається до кінця випробувань.

За результатами XRSМ збільшення витримки з 240 до 1440 h супроводжується підвищенням концентрації свинцю в поверхневих шарах продуктів корозії з 39,03 до 87,28 wt%. Водночас його концентрація в оксидних плівках, які утворюються безпосередньо на поверхні сталі, суттєво нижча і становить лише 5,25 та 12,3 wt% через 240 та 720 h, відповідно. Проте зі збільшенням часу витримки до 1440 h вона вже сягає значення 58,11 wt%, що пов'язано з руйнуванням цілісності оксидного шару (рис. 3, 4). Також характерною є зміна концентрації компонентного складу шарів продуктів корозії з часом (рис. 3). Проте розподіл хімічних елементів у зразку сталі AISI 310s після випробувань при 450°C аналогічний і не залежить від тривалості витримки (рис. 4).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що швидкість корозії сталі AISI 310s знижується від 0,474 до 0,045 mm/year зі зростанням тривалості випробування з 240 до 1440 h, відповідно, через утворення щільної захисної оксидної плівки. Зі збільшенням тривалості випробування до 720 h структура продуктів корозії змінюється з однорідної на двошарову з поділом шарів на ті, які прилягають безпосередньо до основного металу (O, Cr, Fe, Ni і Pb) і які в контакті з розплавом свинцю (O, Cr, Fe і Pb), що пов'язано з переходом легувальних компонентів у розплав. Результати металографічних та XRSМ досліджень показали, що свинець з розплаву вглиб матриці не проникає за експонування зразків при 450°C навіть після 1440 h випробування.

1. *Corrosion of the internal wall of a field gas pipeline* / S. Kovalenko, A. Rybakov, A. Klymenko, and L. Shytova // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 2. – P. 225–230.
2. *Influence of heat treatment on the corrosion resistance of welded joints of aluminum alloys of the Al–Mg–Si–Cu system* / L. Nyrkova, S. Osadchuk, S. Kovalenko, A. Klymenko, and T. Labur // *Materials Science*. – 2021. – **56**, № 5. – P. 642–648.
3. *Basic models and approximation for the engineering description of the kinetics of the oxide layer of steel in a flow of heavy liquid metal coolant under various oxygen conditions* / A. Avdeenko, O. Achakovsky, V. Ketlerov, V. Kumaev, and A. Orlov // *Nucl. Ener. and Technol.* – 2020. – **6**, № 3. – P. 215–234.
4. *Fedirko V., Kukhar I., and Mel'nyk K. Influence of the structural-phase state of chromium steels on their corrosion in lead melts* // *Materials Science*. – 2019. – **54**, № 4. – P. 551–555.
5. *Vogt J.-B. and Serre I. P. A review of the surface modifications for corrosion mitigation of steels in lead and LBE* // *Coatings*. – 2021. – **11** (1). – P. 53.
6. *Liquid lead-bismuth eutectic as a coolant in generation IV nuclear reactors and in high temperature solar concentrator applications: Characteristics, challenges, issues* / M. Popovic, A. Bolind, C. Cionea, and P. Hosemann // *Contemp. Mater.* – 2015. – **6**. – P. 20–34.
7. *Вплив напружень на корозію сталі X18H10T у розплаві свинцю* / В. Федірко, І. Погрелюк, Х. Мельник, І. Кухар // 15-а Міжн. конф. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів (15–16 жовтня 2020, Львів). – Львів, 2020. – С. 48–51.
8. *Lead-bismuth and lead as coolants for fast reactors* / G. Toshinsky, A. Dedul, O. Komlev, A. Kondaurov, and V. Petrochenko // *Nucl. Sci. Technol.* – 2020. – **10**. – P. 65–75.
9. *Yeliseyeva O., Tsisar V., and Benamati G. Influence of temperature on the interaction mode of T91 and AISI 316L steels with Pb–Bi melt saturated by oxygen* // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**. – P. 1672–1683.
10. *Ballinger R. and Lim J. An overview of corrosion issues for the design and operation of high-temperature lead- and lead-bismuth-cooled reactor systems* // *Nucl. Technol.* – 2004. – **147**, № 3. – P. 418–435.
11. *Temperature effect on the corrosion mechanism of austenitic and martensitic steels in lead-bismuth* / G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, and A. Rusanov // *J. Nucl. Mater.* – 2002. – **301**, № 3. – P. 23–27.

Одержано 14.04.2022