

ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ОКСИДУВАННЯ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТНОЇ СТАЛІ ЗА УМОВИ ВПЛИВУ КИСНЕВМІСНОГО СВИНЦЕВОГО РОЗПЛАВУ

О.І. Яськів, І.С. Кухар

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

E-mail: oleh.yaskiv@ipm.lviv.ua

Вивчено вплив режимів попереднього дифузійного оксидування на механічні властивості феритної сталі SUH409L (система Fe-11Cr) у розплаві кисневмісного свинцю ($10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас.%) у температурному інтервалі 400...600 °С. Встановлено, що в результаті оксидування в інтервалі температур 600...800 °С протягом 24...150 год формується оксидна плівка (1...4 мкм), товщина і склад якої залежать від температури і тривалості оксидування. Зокрема, ріст температури веде до еволюції фазового складу плівки від магнетиту до хромвмісної шпінелі та острівкового утворення оксиду хрому Cr₂O₃, а також до збільшення розмірів зерен. Оксидування призводить до зниження межі міцності та пластичності сталі, причому ступінь погіршення механічних властивостей співвідноситься з ростом розміру зерна. У свинцевому середовищі міцність оксидованих зразків зменшується в порівнянні з вакуумом, причому найбільше для оксидування, яке веде до максимального росту розмірів зерна. У той же час наявність оксидного шару, який обмежує прямиий контакт розплаву з поверхнею, запобігає окрихчуванню сталі в свинці, яке проявляється в інтервалі 400...450 °С. В результаті пластичність сталі після попереднього оксидування зберігається практично такою ж як у вакуумі. Як і у вакуумі, вищу пластичність у свинці зберігає оксидування, яке мінімально змінює розмір зерна сталі (600 і 800 °С протягом 24 год).

1. ВСТУП

Розплави важких металів (Pb, Bi та їх евтектична суміш) завдяки ядерним і теплофізичним властивостям є кандидатними охолоджуючими середовищами реакторів на швидких нейтронах і підкритичних гібридних систем, що керуються прискорювачем [1–3]. В якості основних конструкційних матеріалів ядерних енергетичних установок передбачається використання сталей феритно-мартенситного класу, оскільки вони володіють високою межею текучості, низьким коефіцієнтом термічного розширення та хорошою теплопровідністю.

У системі твердий метал–рідкий метал одними з найважливіших матеріалознавчих проблем залишаються корозійні пошкодження (розчинення) поверхні та окрихчування (зниження механічних властивостей) металів. Для вирішення проблеми захисту від корозії в свинцевих розплавах були запропоновані різні способи, найбільш поширеним серед яких став активний контроль вмісту кисню (Active Oxygen Control, АОС) у розплаві. Концепція АОС полягає в підтриманні низького рівня кисню в рідкому металі ($\sim 10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас.% О) [4], для того щоб сприяти формуванню на поверхні захисних оксидних шарів типу Me₃O₄ (Me = Fe, Cr), які запобігають прямому контакту між металом і розплавом безпосередньо в рідкометалевому середовищі. Утворений оксид має багатшарову структуру, причому зовнішній шар оксиду може складатися з плумбофериту, гематиту (Fe₂O₃), магнетиту (Fe₃O₄), в той час як внутрішній шар – з хроміту (Cr₂O₃) і Cr₂O₅. Основні фази, якими є зовнішній магнетит і внутрішня збагачена хромом шпінель (Fe,Cr₃)O₄, ростуть від межі розділу «твердий метал–розплав» у бік розплаву і матриці відповідно [5, 6].

Проте такі покриття характеризуються нерівномірним ростом, є неоднорідними та містять тріщини між субоксидними шарами, тому з часом можуть відшаровуватися як внаслідок механічного руйнування під дією динамічного розплаву (ерозія), так і через зниження захисних властивостей внаслідок еволюції фазово-структурного стану під час довготривалих витримок [7]. Сформуванню ж суцільну оксидну плівку на основі елементів з вищою спорідненістю до кисню ніж залізо (наприклад Cr₂O₃) на сталях з $\sim 8 \dots 18$ мас.% Cr безпосередньо в розплаві досить важко, оскільки розчинність хрому в розплавах важких металів є високою [8], і тому слід очікувати конкуренції між процесами розчинення і окиснення компонентів сталей, коли концентрація кисню в розплаві є низькою ($C_{O[Pb/Pb-Bi]} \leq C_{O[Fe_3O_4]}$).

Ефективним способом уникнення зазначених недоліків захисту сталей від дії свинцевих розплавів може стати цілеспрямоване модифікування фазово-структурного складу приповерхневого шару попереднім оксидуванням в газовому середовищі. Попереднє оксидування дозволяє уникнути небезпечної початкової стадії взаємодії незахищеної поверхні сталі з розплавом, на якій переважає розчинення, а згодом інтенсивного формування двошарового оксиду на основі магнетиту.

Коли сталь піддається окисненню при температурах вище ~ 570 °С, то утворюється багатшарова окалина, яка містить FeO (вюстит), Fe₃O₄ (магнетит) і Fe₂O₃ (гематит), де вюстит межує з поверхнею сталі, а гематит – з газовою атмосферою [9]. Утворена окалина характеризується шаруватою структурою з фазовими і мікроструктурними змінами від підкладки до зовнішньої границі [10–14]. Перший шар, який межує з металевою підкладкою, має компактний

зовнішній вигляд, проте границя оксид/метал є неоднорідною і з тріщинами внаслідок відмінностей в коефіцієнтах теплового розширення між підкладкою і окалиною, особливо після тривалого часу окиснення. Наступний шар має хорошу адгезію, але високу ступінь пористості. Останній шар, який межує із зовнішнім середовищем, тонший, ніж внутрішній, є компактним, але також має неоднорідну границю з сусіднім шаром.

Загалом, механізми формування, мікроструктурні характеристики окалини, а також захисні властивості сталі залежать від складу насичувальної атмосфери, температури окиснення, характеристик поверхні і хімічного складу сталі. Як відомо, магнетит та інші оксиди заліза не володіють високими захисними властивостями [15, 16]. Оксидами, що володіють кращими властивостями, є оксиди хрому Cr_2O_3 , алюмінію Al_2O_3 та кремнію SiO_2 . Додавання хрому змінює окалину таким чином, що внутрішній шар (магнетит у простих вуглецевих сталях) стає залізо-хром шпінелю в феритно-мартенситних (9...12% Cr) сталях [17]. За умови присутності хрому в достатній кількості, він здатен формувати тонку, але добре зчеплену з матрицею, суцільну оксидну плівку, яка стає перешкодою для дифузії кисню углиб металу та протікання відповідних реакцій [18].

У роботі [19] показано, що в ізотермічних умовах у діапазоні температур 575...700 °C окиснення феритно-мартенситної сталі Т91 відбувається за параболичною залежністю. Окаліну складають три чіткі розмежовані субшари оксиду: внутрішній шар – $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$, проміжний шар – пористий магнетит (Fe_3O_4) та зовнішній – компактний тонкий шар гематиту (Fe_2O_3). При неізотермічних умовах окисдування формуються несучільні та з тріщинами оксиди. Підвищення температури і тривалості експозиції призводить до прискорення процесу окиснення, що веде до збільшення товщини оксидної плівки.

Позитивний вплив попереднього окисдування на корозійну тривкість сталей в розплавах важких металів відзначений в роботах [20–25]. Так, у роботі [20] вивчали вплив попереднього окисдування в середовищі водяної пари і повітря (500 °C; 12, 24 і 72 год) на корозійну поведінку сталей в потоці кисневмісної евтектики Pb-Bi ($V = 1$ м/с; 550 °C; $C_0[\text{Pb-Bi}] = 3,7 \cdot 10^{-8}$ мас.%; 500 год) і показали, що попереднє окисдування є ефективним з точки зору зменшення корозійних втрат і запобігання розчинення сталі в свинцевому розплаві на початкових етапах взаємодії в порівнянні з необробленим матеріалом. У роботі [23] досліджували корозійну тривкість мартенситної сталі F82Hmod після попереднього окисдування на повітрі при 600 °C протягом 2 год. Після такої обробки на поверхні сталі утворилася двошарова оксидна плівка, в якій зовнішня частина складалась із заліза, а внутрішня містила також хром. Корозійні витримки в розплаві евтектики Pb-Bi при 400 та 600 °C за умов розчинення («чистий» розплав) і окиснення (10^{-8} мас.% O) показали, що при низькій концентрації кисню в розплаві попереднє

окисдування відтермінує, проте не запобігає корозії сталі в розплаві. Навпаки, коли концентрація кисню в розплаві є достатньою для оксидування, попереднє окисдування сприяє росту гомогенного і стійкого до проникнення рідкого металу оксидного шару.

Аналогічний висновок про те, що попереднє окисдування ефективніше запобігає корозії за умов контролю за вмістом кисню в розплаві зроблено в роботі [25]. Проте в цьому експерименті попередньо сформований оксидний шар був достатньо тонким і мав гомогенну структуру, оскільки окисдування проводили за режимом 600 °C протягом 2 год на повітрі. Про низьку захисну ефективність тонких попередньо сформованих оксидних плівок (не більше 1 мкм) свідчать результати роботи [26], в якій досліджували поведінку сталі 316, попередньо оксидованої на повітрі при 800 °C протягом 60 год, у насиченому киснем розплаві Pb-Bi, при 550 °C протягом 1335 год. Після витримки в розплаві на поверхні сталі зафіксовано ріст типової двошарової магнетитної окалини (до 19 мкм). Це свідчить про те, що сформована попереднім окисдуванням плівка не стала захисним бар'єром для подальшого окиснення в розплаві.

Навіть якщо попередньо формується оксидна плівка більших розмірів, як у роботі [22], де зразки сталей HT-9 і 316L попередньо окисдували при 800 °C у газовій суміші повітря/ H_2O впродовж відповідно 48 і 64 год, їх витримка в розплаві евтектики Pb-Bi, що містила 10^{-4} та 10^{-6} мас.% O при 473 та 698 K відповідно, спричинює ріст оксидного шару (магнетиту) на поверхні попередньо сформованого оксиду, причому новий оксид важко відрізнити від попередньо сформованого (двошарова будова з зовнішнього підшару на основі заліза та внутрішнього підшару, збагаченого хромом).

У той же час у роботі [24] газовим окисдуванням на сталі EP823 була сформована хромиста оксидна плівка і показано, що така плівка є ефективним бар'єром для дифузії іонів заліза, сповільнює ріст двошарової магнетитної окалини навіть у розплаві з високим кисневим потенціалом.

Однією з причин слабкої ефективності уповільнення корозії внаслідок попереднього окисдування може бути розвиток корозії в місцях порушень суцільності оксидної плівки і її поширення при відсутності умов самозаліковування дефектів углиб металу. Такі порушення можуть утворитись, наприклад, внаслідок попереднього окисдування на повітрі в умовах високого окисного потенціалу (0,21 атм), коли наступний контакт з кисневмісним рідкометалевим середовищем буде супроводжуватися значною структурною перебудовою оксиду в зв'язку з істотною зміною термодинамічних умов його існування. У процесі такої перебудови оксидна плівка розтріскується, що погіршує її захисні властивості [22].

Таким чином, захист сталей від корозії в розплавах свинцю, який полягає у формуванні на поверхні сталей оксидних плівок шляхом попереднього окисдування на повітрі або в інших

кисневмісних середовищах, збільшує час до початку руйнівних процесів корозії. Проте найвищого корозійного захисту сталей можна досягнути при одночасному використанні попереднього оксидування та підтримки оптимального окиснювального потенціалу рідкометалевого середовища.

Серйозною загрозою при взаємодії металу зі свинцевими розплавами є погіршення механічних властивостей матеріалу. Вважається, що оксидні шари, окрім захисних (від корозії) функцій, повинні запобігати проявам рідкометалевого окрихчення. Так, у роботах [27, 28] показано, що окрихчення сталі T91 в евтектиці Pb-Vi залежить від умов контактуючих поверхонь: у випадку непрямого контакту (через оксидні плівки) має місце пластичне руйнування, якщо ж усунути ці перешкоди та забезпечити прямий контакт, то відбувається перехід від пластичного до крихкого руйнування. У той же час автори [29, 30], які досліджували вплив оксидування цієї сталі на прояви окрихчення в евтектиці Pb-Vi, встановили, що крихке руйнування, яке провокується рідким металом, може мати місце навіть за умови присутності поверхневих оксидних плівок, в тому числі товстих. Відтак, жоден тип оксидного шару, навіть якщо він унеможливує контакт поверхні з розплавом, не гарантує запобігання окрихченню металу.

Як і у корозійних явищах, у протіканні процесу руйнування сталей відіграватиме роль фазовий склад попередньо сформованих оксидів. У випадку формування оксиду Cr_2O_3 слід очікувати найменше виражений ефект окрихчення. Якщо ж матиме місце утворення оксидів на основі заліза (типу шпінелі $Fe_{1-x}Cr_{2-x}O_4$), то під час старіння може відбуватися їх трансформація до Fe_2O_3 і подальше підсилення ефекту окрихчення. Відмінності в поведінці при руйнуванні природних оксидів та оксидів, утворених у процесі оксидування, можна пояснити різною змочуваністю, яка притаманна оксидам різного складу [31]. Тому при розгляді рідкометалевого окрихчення слід мати на увазі, що його прояви обумовлюються не лише рівнем контакту поверхні металу та розплавом, але й складом та властивостями поверхневих оксидних плівок.

Таким чином, у той час як позитивний вплив попереднього оксидування на корозійну поведінку сталей загалом не викликає заперечень, то вплив оксидування, яке – як процес термічної обробки – впливає на структуру, а відтак, змінює механічні властивості металу, потребує додаткового вивчення при розгляді системи сталь–свинцевий розплав.

Тому метою роботи було дослідити вплив режимів дифузійного оксидування на структурно-фазовий стан оксидних шарів та механічні властивості сталі феритного класу SUN409L при короткочасних статичних навантаженнях у кисневмісному свинцевому розплаві.

2. МЕТОДИКА

Використовували мікрозразки сталі феритного класу SUN409L (хімічний склад: 11,3 Cr; 1,0 Si;

1,0 Mn; 0,6 Ni; 0,75 Ti; Fe bal.), вирізані з листового матеріалу товщиною 1 мм з шириною робочої частини 2 мм, які виготовляли методом штампування. Технологічний припуск, який після штампування складає 1 мм на сторону, видаляли шліфуванням, використовуючи абразивний папір та алмазні пасти (до №5/3) до $R_a = 0,4$ мкм. Робочу частину зразків доводили до необхідних розмірів і якості поверхні в твердосплавних шаблонах шліфувальним папером з нульовим розміром абразивного зерна. Безпосередньо перед обробкою зразки промивали в бензині, ацетоні, спирті, а потім висушували. Для зняття напружень після виготовлення зразки відпалювали у вакуумі за $800\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 15 хв з наступним пічним охолодженням.

Термодифузійне оксидування здійснювали за наступними режимами: $600\text{ }^\circ\text{C}$, 24 год; $600\text{ }^\circ\text{C}$, 150 год; $700\text{ }^\circ\text{C}$, 24 год; $700\text{ }^\circ\text{C}$, 150 год; $800\text{ }^\circ\text{C}$, 24 год і $800\text{ }^\circ\text{C}$, 150 год. Обробки проводились у динамічній атмосфері аргонокисневої суміші з масовим вмістом кисню 20%.

Механічні випробування за активного навантаження одновісним розтягом здійснювали на розривній машині P-0.5 у вакуумі ($4 \cdot 10^{-2}$ Па) та у розплаві свинцю. Швидкість деформації зразків складала $5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Похибка вимірювання прикладеного напруження та відносного видовження не перевищувала ± 1 та $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ МПа відповідно.

Розміщення зразків у свинці, концентрація кисню в якому знаходилась в межах $10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас.%, здійснювали за допомогою спецобладнання для роботи з рідкими металами (барокамера, устаткування для плавки і заливки рідкометалевих середовищ). Простір над розплавом заповнювали спектрально чистим аргоном, концентрація кисню в якому не перевищувала $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Для забезпечення кращого змочування металів перед випробуваннями зразки залужували свинцем за допомогою флюсу.

Розподіл елементів, мікроструктуру та фрактографію зламів досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (Carl Zeiss AG – EVO 40 Series) з детектором для мікрорентгеноспектрального аналізу (EDX).

Фазовий склад поверхневих шарів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у CuK_{α} -променях з фокусуванням трубки за схемою Брега-Брентано. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної віддалі d_i кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки JCPDS-ASTM [32].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. ВПЛИВ ОКСИДУВАННЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ

Сформовані оксидні плівки характеризуються нерівномірним фронтом росту: їхня товщина залежно від режиму оксидування змінюється в межах $1 \dots 4$ мкм (рис. 1).

Рентгеноструктурний аналіз не завжди виявляє присутність оксидних фаз на поверхні. Так, після оксидування за 600 °С протягом 24 год фіксуються лише рефлекси заліза (рис. 2,а). Це пов'язано з тим, що плівка тонка, а глибина проникнення рентгенівського променя 10 мкм, і більшість інформативного шару складає матриця.

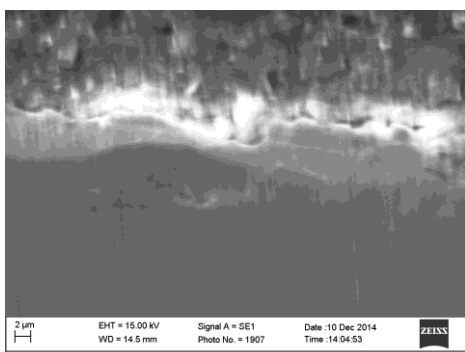


Рис. 1. Морфологія приповерхневого шару сталі SUH409L після оксидування при 800 °С протягом 24 год

Після збільшення тривалості оксидування при 600 °С до 150 год фазовий склад поверхні змінюється: окрім ліній заліза, фіксуються слабкі рефлекси оксиду хрому Cr_2O_3 (див. рис. 2,б). Підвищення температури оксидування до 700 °С протягом 24 год не впливає на фазовий склад поверхні: жодних фаз, окрім заліза, у складі поверхневого шару не виявлено. З підвищенням температури оксидування до 800 °С спостерігається активізація взаємодії металу з киснем: поряд з лініями заліза виявлено слабкі рефлекси оксиду хрому Cr_2O_3 та магнетиту (див. рис. 2,в).

Для додаткового вивчення елементного та фазового складу оксидних шарів використовували сканувальну електронну мікроскопію та елементний мікροаналіз.

Після оксидування за 600 °С протягом 24 год середній масовий вміст кисню 19% та заліза 67% дає у перерахунку їх відношень до атомних мас $1,21:1,20 = 1:1$ і свідчить про утворення оксиду на основі вюститу FeO (рис. 3,а). Після оксидування за 600 °С протягом 150 год середній масовий вміст заліза та кисню відповідно 60 і 22%, що у перерахунку їх відношень до атомних мас елементів $1,07:1,375 = 3:4$ свідчить про утворення оксиду на основі магнетиту Fe_3O_4 (див. рис. 3,б). При оксидуванні за 700 °С протягом 24 год вміст заліза (разом з хромом) та кисню 47 і 32% відповідно, що дає співвідношення $0,84:2 = 1:2$ (див. рис. 3,в) і склад оксиду, який наближений до шпінелі $(Fe,Cr)_3O_4$. Результати елементного аналізу після оксидування при 700 °С протягом 150 год свідчать про утворення оксиду на основі вюститу Fe_xO (див. рис. 3,г). При цьому, оскільки спостерігається підвищення вмісту хрому до 16%, то слід припустити, що хром бере участь в оксидуванні, втілюється в структуру оксиду і тому можна говорити про утворення на поверхні складного ок-

сиду типу $(Fe,Cr)_xO$. Після оксидування за 800 °С утворюється оксид на основі шпінелі $(Fe,Cr)_3O_4$ (див. рис. 3,д).

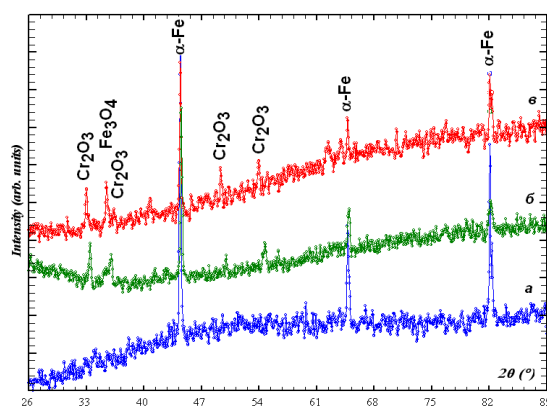


Рис. 2. Дифрактограма поверхні сталі SUH409L після оксидування в атмосфері повітря: 600 °С протягом 24 год (а); 600 °С протягом 150 год (б); 800 °С протягом 24 год (в)

Одним з наслідків термічної обробки сталі є активізація дифузії хрому в приповерхневі шари. Відтак, під час оксидування за визначеними режимами має місце збільшення вмісту хрому в приповерхневих шарах: в інтервалі температур 600...700 °С дифузія хрому до межі розділу метал–середовище слабо залежить від температури і тривалості обробки, а з підвищенням температури до 800 °С процес активізується (рис. 4). Тому хром за таких умов бере участь у формуванні складної шпінелі. Не можна виключати також острівкового формування оксиду хрому.

Оксидування як процес термічної обробки впливає на мікроструктуру матеріалу. У вихідному відпаленому стані розмір зерна сталі був у межах 30...40 мкм. Після оксидування при 600 °С протягом 24 год зерно практично не змінюється (30...35 мкм), а після оксидування протягом 150 год збільшується до 45...55 мкм (рис. 5). Після оксидування при 800 °С зерно збільшується до 35...40 мкм після 24 год насичення та до 60...70 мкм після 150 год.

Таким чином, у результаті дифузійного оксидування формується оксидна плівка (1...4 мкм) на основі магнетиту, товщина і склад якої залежать від температури і тривалості оксидування. З ростом температури і тривалості оксидування її фазовий склад внаслідок інтенсифікації дифузії хрому в поверхневі шари еволюціонує від магнетиту до хромвмісної шпінелі на основі магнетиту $(Fe,Cr)_3O_4$. Після тривалого оксидування (150 год) або при температурі 800 °С починає острівково формуватися поряд зі шпінеллю також оксид хрому Cr_2O_3 . Оксидування сталей залежно від температурно-часових параметрів веде до зміни розмірів зерен від 30...40 до 60...70 мкм.

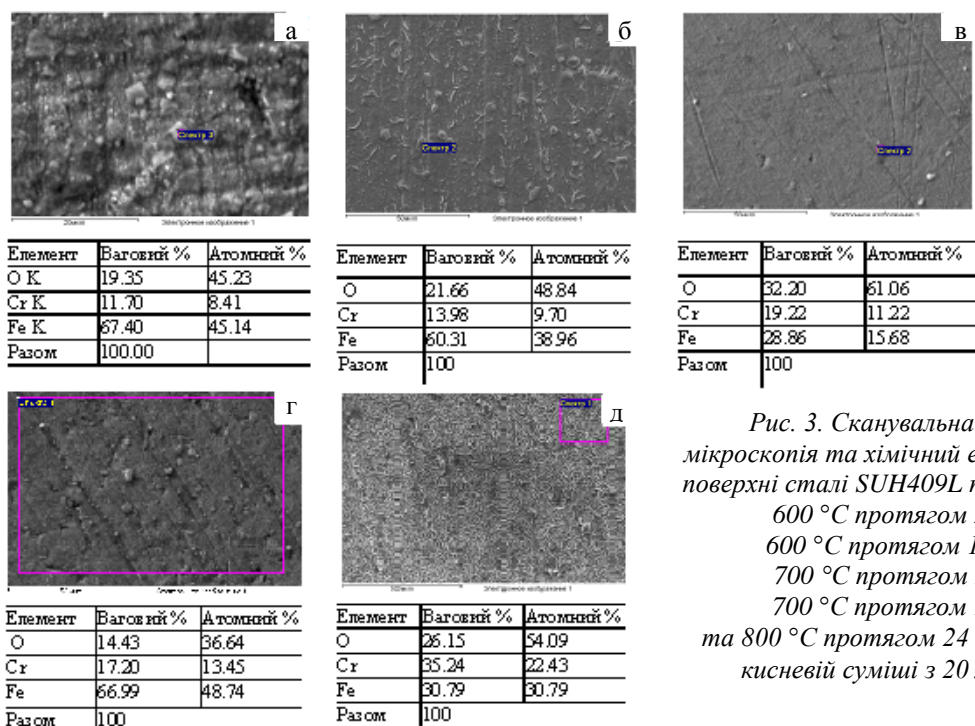


Рис. 3. Сканувальна електронна мікроскопія та хімічний елементний аналіз поверхні сталі SUH409L після оксидування: 600 °C протягом 24 год (а); 600 °C протягом 150 год (б); 700 °C протягом 24 год (в); 700 °C протягом 150 год (г) та 800 °C протягом 24 год (д) у аргоно-кисневій суміші з 20 мас.% кисню

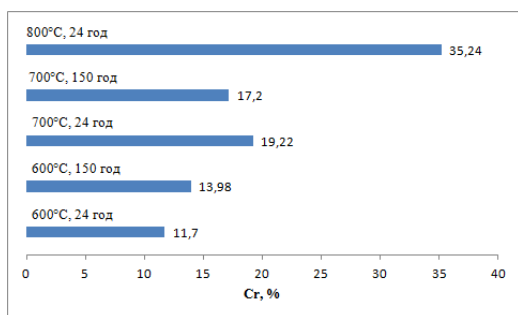


Рис. 4. Зміна вмісту хрому в поверхневому шарі сталі SUH409L залежно від режимів оксидування

3.2. ВПЛИВ РОЗПЛАВІВ СВИНЦЮ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДОВАНОЇ СТАЛІ

3.2.1. Вакуумне середовище

Механічні властивості сталей вивчалися після наступних режимів оксидування: 600 °C, 24 год; 800 °C, 24 год; 600 °C, 150 год; 800 °C, 150 год.

На рис. 6,а наведено температурну залежність межі міцності для неоксидованого та оксидованих зразків в інтервалі температур 400...600 °C. Загальна тенденція до зниження міцності з ростом температури зберігається як для неоксидованого, так і для оксидованих зразків.

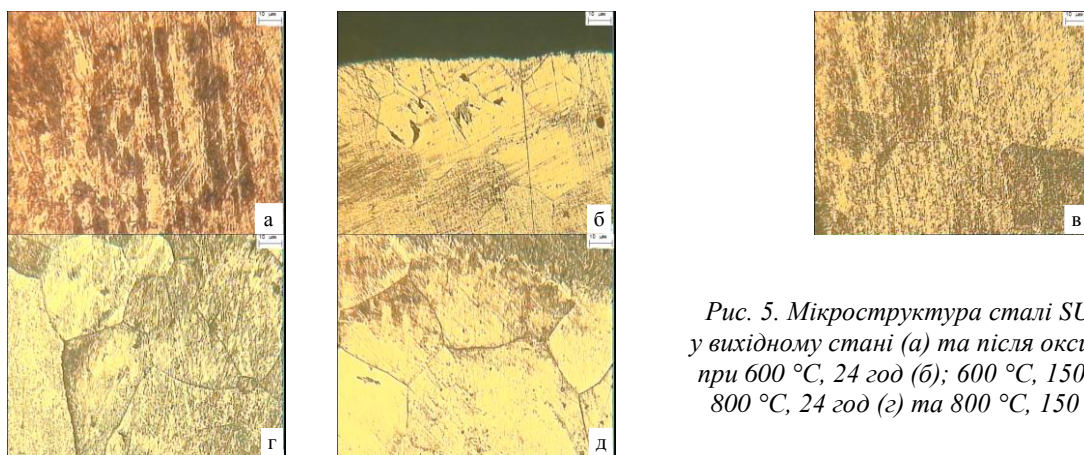


Рис. 5. Мікроструктура сталі SUH409L у вихідному стані (а) та після оксидування при 600 °C, 24 год (б); 600 °C, 150 год (в); 800 °C, 24 год (г) та 800 °C, 150 год (д)

У порівнянні з вихідним станом оксидування сталі веде до зниження межі міцності на 20...50%, причому зниження міцності співвідноситься з ростом розміру зерна після оксидування.

Оксидування знижує пластичність сталі в усьому температурному інтервалі (рис. 7,а). Втрата пластичності зростає з ростом зерна сталі після

оксидування і сягає 40...67% для 800 °C, 150 год, коли розмір зерна найбільший.

Таким чином, оксидування сталі феритного класу призводить до зниження межі міцності та пластичності в інтервалі температур 400...600 °C, причому втрати ці тим суттєвіші, чим більший ріст зерна сталі після оксидування.

3.2.2. Властивості сталі у розплаві свинцю

Середовище свинцю, яке не змінює якісний характер залежності зміни міцнісних характеристик сталі від температури, знижує тимчасовий опір руйнуванню неоксидованої сталі на 26...50% (див. рис. 6, криві 5, 6). Це свідчить про негативний вплив свинцевого середовища на механічні характеристики даної сталі.

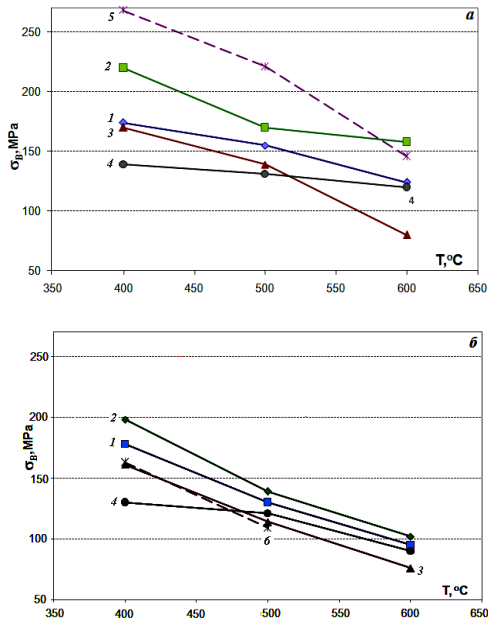


Рис. 6. Залежність межі міцності від температури оксидованої сталі SUH409L у вакуумі (а) та свинці (б): 1 – 600 °С, 24 год; 2 – 800 °С, 24 год; 3 – 600 °С, 150 год; 4 – 800 °С, 150 год; 5 – неоксидованої у вакуумі; 6 – неоксидованої в свинці

Температурна залежність межі міцності оксидованої сталі в свинці наведена на рис. 6,б, (криві 1–4). У свинцевому середовищі має місце зниження міцності оксидованих зразків у порівнянні з випробуваннями у вакуумі, яке залежно від режиму оксидування змінюється від 5 до 20%. Причому збільшення розміру зерна після оксидування веде до суттєвіших втрат міцності матеріалу (див. рис. 6,б, криві 3, 4).

Перше ніж аналізувати вплив оксидування на пластичність сталі в свинці розглянемо температурну залежність пластичності сталі у вихідному стані в свинцевому розплаві, приведену на рис. 7,б, крива 6. На відміну від випробувань у вакуумі (див. рис. 7, крива 5), у свинці має місце зниження відносного видовження матеріалу (на 4...5%) в інтервалі температур 400...450 °С, яке можна трактувати як ефект рідкометалевого окрихчення, який для сталей феритного класу може проявлятися в певному температурному інтервалі, який залежить від швидкості деформації, складу матеріалу та рідкометалевого середовища [33]. У випадку досліджуваної сталі SUH409L з ростом температури понад 450 °С відбувається відновлення пластичності, хоча значень, притаманних матеріалу при випробуваннях у вакуумі, не досягається.

Після оксидування негативний вплив свинцевого середовища на відносне видовження сталі зникає (див. рис. 7,б). Це можна пояснити тим, що наявність оксидного шару обмежує прямий контакт розплаву з поверхнею. Пластичність оксидованої сталі в свинці майже не змінюється порівняно з вакуумним середовищем. Оксидування, яке чинить мінімальний вплив на розмір зерна (протягом 24 год), забезпечує вищі значення, ніж те, що веде до його росту (протягом 150 год), а температура оксидування 600 °С є кращою з точки зору збереження пластичності матеріалу як у вакуумі, так і в свинці.

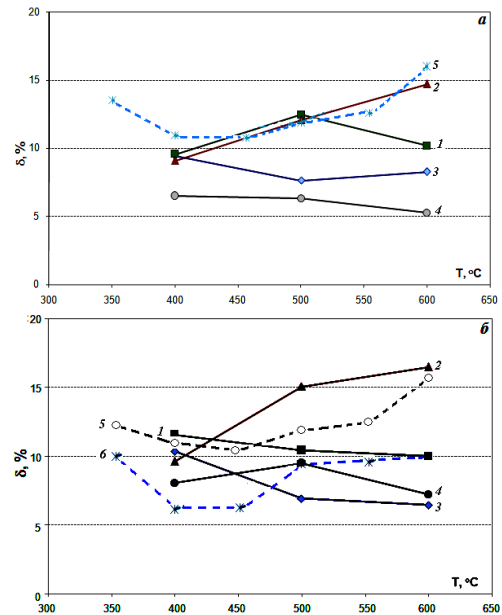


Рис. 7. Зміна пластичності оксидованої сталі SUH409L залежно від температури при випробуваннях у вакуумі (а) та розплаві свинцю (б): 1 – оксидування при 600 °С, 24 год; 2 – 800 °С, 24 год; 3 – 600 °С, 150 год; 4 – 800 °С, 150 год; 5 – вихідний стан у вакуумі; 6 – вихідний стан у свинці

Згідно з фрактографічним аналізом руйнування сталі у вихідному стані у вакуумі відбувається за в'язким механізмом і супроводжується утворенням та коагуляцією пустот, що веде до формування ямкової мікроструктури зламу (рис. 8,а). Оксидування загалом не впливає на характер руйнування матеріалу: на фрактограмах видно численні в'язкі гребені за відсутності крихких фасеток сколювання (див. рис. 8,б). Після випробувань у свинці поверхня зламу покрита свинцем, що ускладнює аналіз характеру руйнування (див. рис. 8,в).

ВИСНОВКИ

Вивчено закономірності зміни фазового і елементного складу приповерхневих шарів сталі феритного класу SUH409L (системи Fe-11Cr) після дифузійного оксидування та досліджено вплив свинцевого розплаву на міцність і пластичність сталі без та з попередньо сформованими оксидними шарами в інтервалі температур 400...600 °С.

1. У результаті оксидування сталі в температурному інтервалі 600...800 °С з тривалістю насичення від 24 до 150 год формується плівка на основі магнетиту товщиною 1...4 мкм. З ростом температури і тривалості оксидування товщина оксидної плівки зростає, а її фазовий склад внаслідок інтенсифікації дифузії хрому в поверхневі шари еволюціонує від магнетиту до хромвісної

шпінелі (Fe, Cr)₃O₄. За тривалого оксидування або при температурі 800 °С вміст хрому в складі оксидної плівки зростає, а поряд зі шпінеллю починає острівково формуватися оксид хрому Cr₂O₃. Оксидування у вказаних межах веде до зміни розмірів зерен сталі (від 30...40 до 60...70 мкм).

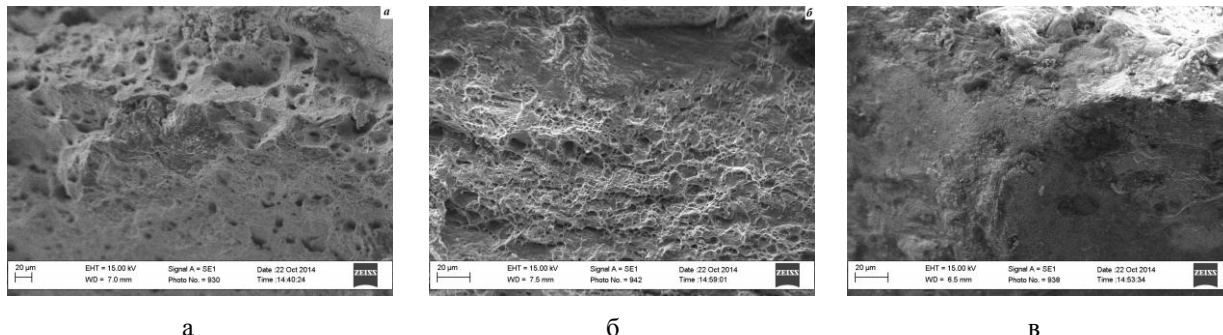


Рис. 8. Сканувальна електронна фрактографія поверхонь сталі AISI 409L у вихідному стані (а), а також оксидованої при 800 °С протягом 24 год (б) і при 800 °С протягом 24 год (в) після однобічного розтягу за температури 600 °С у вакуумі (а, б) та в свинці (в)

2. Оксидування призводить до зниження межі міцності та відносного видовження сталі, причому зниження механічних характеристик співвідноситься з ростом розміру зерна.

3. У свинцевому середовищі межа міцності оксидованих зразків зменшується в порівнянні з випробуваннями у вакуумі (залежно від режиму оксидування на 5...20%), причому найбільше для оксидування, яке веде до максимального росту розміру зерна. Наявність оксидного шару, який обмежує прямий контакт розплаву з поверхнею, запобігає зниженню пластичності сталі (прояв рідкометалевого окрихчування), яке для вихідного стану проявляється в температурному інтервалі 400...450 °С. Як і у вакуумі, вищу пластичність у свинці зберігає оксидування, яке мінімально впливає на розмір зерна сталі (600 і 800 °С протягом 24 год).

4. Таким чином, оксидування феритної сталі SUN409L хоча і знижує її механічні характеристики, проте запобігає її окрихчуванню в свинцевому розплаві. Доцільніше проводити оксидування, яке мінімально впливає на розмір зерна металу та сприяє формуванню в складі оксидного шару оксиду Cr₂O₃.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors // *IAEA-TECDOC-1289*. Vienna, 2002.
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. October, 2001, p. 181-223.
3. J.U. Knebel, X. Cheng, G. Muller, et al. Thermalhydraulic and corrosion challenges for the target module of an accelerator-driven system (ADS) // *Third international topical meeting on nuclear*

application of accelerator technology AccApp'99, Long Beach CA, November 14-18. 1999, p. 367-376.

4. Б.А. Шматко, А.Е. Русанов. Оксидная защита металлов в расплавах свинца и висмута // *Физико-химическая механика материалов*. 2000, №5, с. 49-58.

5. 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.

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

7. 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.

8. K. Ehrlich. Materials research towards a fusion reactor // *Fusion Engineering and Design*. 2001, v. 56-57, p. 71-82.

9. D. Poirier, E.W. Grandmaison, M.D. Matovic, K.R. Barne, and B.D. Nelson. High Temperature Oxidation of Steel in an Oxygen-enriched Low NOX Furnace Environment // *IFRF Combustion Journal Article Number 200602*. 2006, ISSN 1562, 479X.

10. I. Saeki, T. Saito, R. Furuichi, M. Itoh. Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273 K // *Corros. Sci*. 1998, v. 40 (8), p. 1295.

11. S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan. High temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen // *Oxid. Met*. 1997, v. 48 (3, 4), p. 347.

12. Z. Tokei, H. Viefhaus, H.J. Grabke. Initial stages of oxidation of a 9CrMoV steel: role of segregation and

- martensite laths // *Appl. Surf. Sci.*, 2000, v. 165 (1), p. 23.
13. A.P. Greeff, C.W. Louw, H.C. Swart. The oxidation of industrial FeCrMo steel // *Corros. Sci.* 2000, v. 42, N 10, p. 1725.
14. A.S. Khanna, P. Rodriguez, J.B. Ganana-moorthy. Oxidation kinetics, breakaway oxidation, and inversion phenomenon in 9Cr-1Mo steels // *Oxid. Met.* 1986, v. 26 (3, 4), p. 171.
15. S.P. Lynch. "Cleavage" of aluminum single crystals in liquid metal environments // *Mater. Sci. and Eng.* 1985, v. 72, N 2, p. 33-37.
16. S. Ashok, N.S. Stoloff, M.E. Glickman, T. Slavin. Liquid metal and hydrogen embrittlement of amorphous alloys // *Ibid.* 1985, v. 15, N 3, p. 331-337.
17. A. Fry, S. Osgerby, M. Wright. Oxidation of Alloys in Steam Environments – A Review // *NPL Report MATC(A)90*. September 2002, 50 p.
18. T.P. Slavin, N.S. Stoloff. Embrittlement cracking of metal glasses // *Mater. Sci. and Eng.* 1984, v. 68, N 1, p. 55-71.
19. D. Laverde, T. Gomez-Acebo, F. Castro. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam // *Corrosion Science*. 2004, v. 46, p. 613-631.
20. 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.
21. Г.С. Ячменев, А.Е. Русанов, Б.Ф. Громов, Ю.С. Беломытцев, Н.С. Скворцов, А.П. Демишников. Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе // *Сб. докладов Конференции «Тяжелые жидкотеплоносители в ядерных технологиях»*. Обнинск: ФЭИ им. А.И. Лейпунского, 1999, т. 1, с. 136-145.
22. 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, N 11, p. 1031-1044.
23. L. Soler Crespo, F.J. Martin Munoz, D. Gomez Briceno. Short-term static corrosion tests in lead-bismuth // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 296, p. 273-281.
24. В.П. Цісар. Вплив прокатки і попереднього оксидування на тривкість до окиснення сталі ЕП823 у розплаві статичного свинцю // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2012, №2 (78), с. 89-96.
25. L. Soler Crespo, F. Martin-Munos, D. Gomes. Priceno Short-term static corrosion tests in lead-bismuth // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 296, p. 273-281.
26. 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 // *J. Nucl. Mater.* 2010, v. 398, p. 172-179.
27. V. Coen, H. Kolbe, L. Orecchia. Effects of Pb-17Li on the tensile properties of steels // *J. Nucl. Mater.* 1988, v. 155-157, p. 740-743.
28. T. Auger, Z. Hamouche, L. Medina-Almazan, D. Gorse. Liquid metal embrittlement of T91 and 316L steels by heavy liquid metals: A fracture mechanics assessment // *J. Nucl. Mater.* 2008, v. 377, p. 253-260.
29. J.-B. Vogt, A. Verleene, I. Serre, A. Legris. Mechanical behaviour of the T91 martensitic steel under monotonic and cyclic loading in liquid metals // *J. Nucl. Mater.* 2004, v. 335, p. 222-226.
30. G. Zhou, X. Liu, F. Wan, L. Qiao, C. Chu, W. Zhang, N. Chen, F. Zhou. Liquid metal embrittlement mechanism // *Science in China*. 1999, v. 42, N 2, p. 200-206.
31. F. Di Gabriele, A. Doubkova, A. Hojna. Investigation of the sensitivity to EAC of steel T91 in contact with liquid LBE // *J. Nucl. Mater.* 2008, v. 376, p. 307-311.
32. Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases // *Inorganic*. Philadelphia, 1974.
33. C.F. Old, P. Trevena. Embrittlement of zinc by liquid metals // *Met. Sci.* 1979, v. 13, N 8, p. 487-495.

Статья поступила в редакцию 08.05.2015 г.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СВИНЦОВОГО РАСПЛАВА

О.И. Яськив, И.С. Кухар

Изучено влияние режимов предварительного диффузионного оксидирования на механические свойства ферритной стали SUH409L (система Fe-11Cr) в расплаве кислородсодержащего свинца ($10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас.%) при температурах 400...600 °С. Установлено, что в результате оксидирования в интервале температур 600...800 °С в течение 24...150 ч формируется оксидная пленка (1...4 мкм), толщина и состав которой зависят от температуры и продолжительности оксидирования. В частности, рост температуры приводит к эволюции фазового состава пленки от магнетита к хромсодержащей шпинели и островкового образования оксида хрома Cr_2O_3 , а также к увеличению размеров зерен. Оксидирование приводит к снижению предела прочности и пластичности стали, степень которого соотносится с ростом размеров зерен. В свинцовой среде прочность оксидированных образцов по сравнению с вакуумом уменьшается, причем больше для оксидирования, которое ведет к максимальному росту размера зерна. В то же время наличие оксидного слоя, ограничивающего прямой контакт расплава с поверхностью, предотвращает охрупчивание стали, которое проявляется в интервале 400...450 °С. Высшая пластичность стали в свинце сохраняется после предварительного оксидирования, минимально изменяющего размер зерна стали (600 и 800 °С в течение 24 ч).

THE INFLUENCE OF PRELIMINARY OXIDIZING ON MECHANICAL PROPERTIES OF FERRITIC STEEL IN CONTACT WITH OXYGEN-CONTAINING LEAD

O.I. Yaskiv, I.S. Kukhar

The influence of preliminary diffusion oxidation on mechanical properties of ferritic steel SUH409L (Fe-11Cr) in oxygen containing lead melt ($10^{-6} \dots 10^{-7}$ wt.%) in temperature range 400...600 °C has been studied. Oxidation in the temperature range 600...800 °C for 24...150 h results the formation of oxide films (1...4 μ m). The thickness and composition of films depends on temperature and duration of oxidation. In particular, the increase in temperature leads to the increase in grain size of steel and the evolution of oxide's phase composition from magnetite to chromium-containing spinel and discontinuous formation of chromium oxide Cr_2O_3 . The oxidation leads to decrease tensile strength and ductility of steel that correlates with increasing grain size. In lead the strength of pre-oxidized samples reduces. It manifests itself more significant for oxidation which leads to the maximum growth of grain sizes. It was evidence of that the presence of oxide layer limits direct contact between metal and lead that consequently prevents steel embrittlement. The oxidation which minimally affects on the grain sizes of steel (600 and 800 °C within 24 hours) provides the minimal losses in plasticity in lead.