

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ЖИДКОМ СВИНЦЕ

Д.В. Кравцов, С.А. Кохтев, И.А. Мещеринова
Московский инженерно-физический институт, г. Москва, Россия

Разработана методика и проведены коррозионные изотермические статические испытания хромистых сталей в жидком свинце при температуре 750°C продолжительностью 500 и 1000 ч (с варьированием концентрации растворенного кислорода в жидком свинце). Показано, что увеличение содержания хрома в сталях ферритного класса в диапазоне от 10 до 18 мас.% хрома приводит к существенному уменьшению глубины коррозионного повреждения при взаимодействии сталей с жидким свинцом.

В настоящее время для современного реакторного материаловедения актуальна проблема физико-химического взаимодействия жидкого свинца с материалами оболочки твэлов перспективного реактора близкого будущего БРЕСТ [1]. Достижение высоких выгораний ядерного топлива, одним из препятствий которых является коррозия оболочки под действием жидкого свинца, служит необходимым условием для экономически выгодной эксплуатации данного вида реактора.

Решение этой проблемы в настоящее время находится в стадии накопления экспериментальных данных, которые дадут возможность произвести эффективный отбор материала оболочки твэла.

Были проведены исследования хромистых сталей ферритного и феррито-мартенситного класса как материала оболочек твэла быстрого реактора со свинцовым теплоносителем. Стали этого класса выгодно отличаются от сталей аустенитного класса, так как имеют более высокую стойкость к радиационному набуханию и не имеют в своем составе никеля, значительно интенсифицирующего процесс коррозии в жидком свинце.

Нами была освоена методика проведения статических изотермических испытаний различных конструкционных материалов в среде жидкого свинца, однако результаты их могут быть использованы только в качестве рекомендации при выборе материала исследований для дальнейших, более дорогостоящих испытаний в динамических условиях.

Испытания образцов в жидком свинце проводились в специально разработанных герметичных контейнерах из нержавеющей хромистой стали ЭИ-852 (рис. 1).

Известно [2,3], что на взаимодействие между сталями и жидким свинцом интенсивно влияет количество растворенного в свинце кислорода. Поэтому коррозионные испытания проводились при двух уровнях содержания кислорода в свинце. С этой целью в один контейнер перед заливкой свинца помещался оксид свинца в количестве, превышающем предел растворимости PbO в свинце [вводилось 1,7 мас.% при пределе растворимости 0,17 мас.% при

750°C] [4]. В другой контейнер (в его верхнюю часть, не заполненную свинцом (см. рис. 1)) помещалась стружка ниобия для последующего использования в качестве геттера.

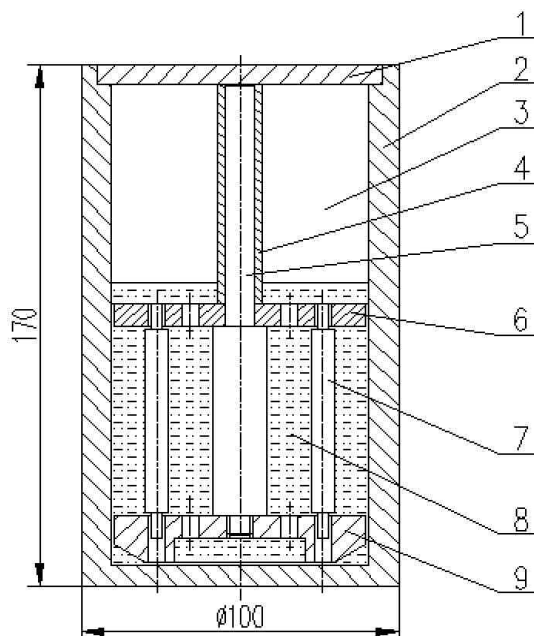


Рис. 1. Контейнер для коррозионных испытаний: 1 – крышка контейнера; 2 – корпус контейнера; 3 – свободный объем для размещения поглотителя кислорода; 4 – втулка; 5 – шток; 6 – верхний держатель образцов; 7 – образец; 8 – жидкий свинец; 9 – нижний держатель образцов

Стадии загрузки образцов в контейнеры для испытаний и заполнения свинцом контейнеров проходили в атмосфере инертного газа аргона и осуществлялись в специальном перчаточном боксе, в котором проходила также последующая заварка контейнеров аргонно-дуговой сваркой. Таким образом, внутренний объем контейнера заполнялся инертным газом – аргоном.

Далее контейнеры подвергались выдержкам длительностью 500 и 1000 ч в шахтных печах. Температура эксперимента была выбрана выше расчетной температуры эксплуатации активной зоны реактора БРЕСТ (650°C) и составляла 750°C. Контейнер со стружкой из ниобия предварительно выдерживался при температуре испытаний в течение 24 ч в перевернутом состоянии для временного погружения поглотителя кислорода в жидкий свинец.

После выдержки образцы извлекались из контейнера и подвергались металлографическому, качественному рентгеновскому фазовому анализу и рентгеновскому элементному микроанализу.

С целью определения влияния содержания хрома в составе хромистых сталей на их коррозионное взаимодействие с жидким свинцом были исследованы стали с содержанием хрома в интервале от 10 до 18 мас. %.

Анализ образцов данных сталей после испытаний показал, что глубина коррозионного слоя уменьшается с увеличением содержания хрома в исследованных сталях; так для стали с содержанием хрома 10 мас. % она составляет 50 мкм, тогда как для стали с 18 мас. % хрома – 4...6 мкм.

Зависимость глубины коррозии сталей от содержания хрома для выдержек продолжительностью 500 и 1000 ч и различных концентраций кислорода, растворенного в свинце, представлена на рис. 2. Наблюдается заметное уменьшение глубины коррозионного повреждения сталей с увеличением содержания хрома при всех режимах отжига.

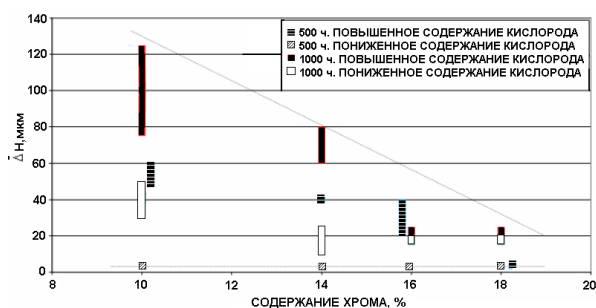


Рис. 2. Влияние содержания хрома в хромистых сталях на глубину коррозии в жидком свинце при 750 °С при различных режимах эксперимента

В соответствии с результатами рентгеновского фазового анализа хром в зоне взаимодействия вероятней всего находится в виде сложных оксидов со структурой типа шпинели $FeO \cdot Cr_2O_3$ или $(Fe, Cr)_3O_4$.

Результаты рентгеновского элементного микроанализа для образца стали с 14% хрома (рис. 3,4) свидетельствуют о том, что содержание хрома в коррозионной зоне имеет два максимума на расстоянии от поверхности около 50 и 80 мкм, которые имеют значение примерно в два раза большие, чем концентрация хрома в основе стали. На расстоянии более 90 мкм от поверхности содержание хрома по-

стоянно, на глубине до 30 мкм наблюдается зона с незначительным содержанием хрома (около 10...20 % от содержания хрома в стали).

Максимумы содержания хрома совпадают с минимумом содержания железа. Можно предположить, что такое уменьшение содержания железа при повышении содержания хрома свидетельствует о замещении атомов железа в структуре шпинели оксида на атомы хрома. Содержание кислорода в оксидном слое колеблется в пределах 15...35 %, и, начиная с расстояния от поверхности 100 мкм, снижается до нуля.

Температурная зависимость энергии образования различных оксидов позволяет оценить влияние растворенного кислорода в свинце на коррозионные процессы, в частности, более предпочтительно образование оксидов хрома и железа, чем сохранение избытка кислорода в виде оксида свинца. Из данных, полученных качественным рентгеновским фазовым анализом, следует, что действительно происходит процесс окисления образцов стали с образованием оксидов хрома и железа. Количество образующегося оксида хрома ограничено содержанием хрома в составе сплава.

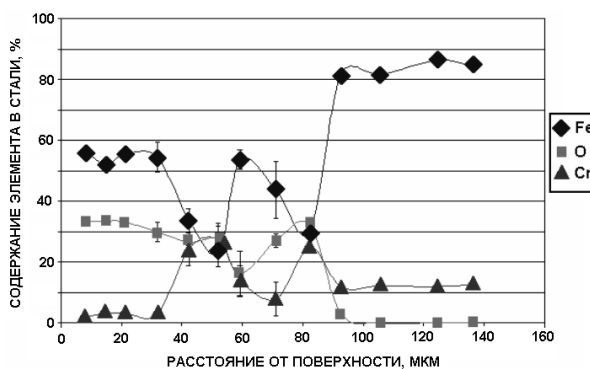


Рис. 3. Распределение элементов по толщине образца стали с 14% хрома после коррозионных испытаний в жидком свинце с повышенным содержанием кислорода при 750 °С в течение 500 ч

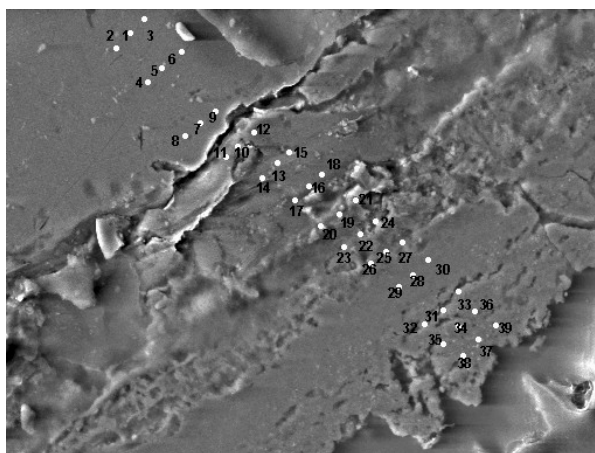


Рис. 4. Микрошлиф коррозионной зоны стали с 14% хрома после коррозионных испытаний в жидком свинце

свинце с повышенным содержанием кислорода при 750 °С в течение 500 ч (точки 1-9 – основа образца; точки 10-39 – коррозионная зона)

Таким образом, предварительное исследование показало, что увеличение содержания хрома в сталях ферритного класса в диапазоне от 10 до 18 мас.% хрома приводит к существенному уменьшению глубины коррозионного повреждения при взаимодействии сталей с жидким свинцом (см. рис. 2) как при повышенном, так и при пониженном содержании кислорода в свинце. Это, скорее всего, связано с увеличением содержания хрома в коррозионном слое, состоящем из оксидов железа и хрома, и связанным с этим улучшением защитных свойств образующегося поверхностного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Б.Ф. Громов, В.И. Субботин, Г.И. Тошинский. Применение расплавов эвтектики свинец-висмут и свинца в качестве теплоносителя ЯЭУ // *Атомная энергия*. 1992, т. 73, в.1, с. 19 – 24.
- 2.G. Muller, G. Schumacher, F. Zimmermann. Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2000, v. 278, p. 85 – 95.
- 3.G. Benamati, P. Buttol, V. Imbeni, C. Martini, G. Palombarini. Behavior of materials for accelerator driven system in stagnant molten lead // *Journal of Nuclear Materials*. 2000, v. 279, p. 308 – 316.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. ак. РАН Н.П. Лякишева. М.: «Машиностроение», 1996.

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ФЕРИТНО-МАРТЕНСИТНИХ СТАЛЕЙ НА ЇХ КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ У РІДКОМУ СВИНЦІ

Д.В. Кравцов, С.А. Кохтев, І.А. Мещеринова

Розроблена методика та проведені корозійні статичні випробування хромістих сталей у рідкому свинці при температурі 750°C тривалістю 500 та 1000 г (із зміною концентрації розчиненого кисню у рідкому свинці). Показано, що зростання вмісту хрома в сталях феритного класу у діапазоні від 10 до 18 мас. % хрома спричиняє суттєве зменшення глибини корозійного пошкодження при взаємодії сталей з рідким свинцем.

EFFECT OF ALLOYING OF FERRITE-MARTENSITE STEELS ON CORROSION RESISTENCE IN LIQUID LEAD

D.V. Kravtsov, S.A. Kohtev, I.A. Mestheriyakova

The methodology is developed and static corrosion tests of chromium steels in liquid lead are performed at temperature 750 C during 500...1000 hours (with variation of concentration of oxygen dissolved in liquid lead). It is shown that increase of chromium content in steel of ferrite class in the range of chromium content from 10 to 18 % mass causes the significant decrease of corrosion damage depth on interaction of steels with liquid lead.