### Віктор ФЕДІРКО, Ірина ПОГРЕЛЮК, Христина МЕЛЬНИК, Іван КУХАР

## ВПЛИВ НАПРУЖЕНЬ НА КОРОЗІЮ СТАЛІ Х18Н10Т У РОЗПЛАВІ СВИНЦЮ

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України вул. Наукова 5, м. Львів, 79060, Україна. E-mail: ivankukhar96@gmail.com

### Viktor FEDIRKO, Iryna POHRELYUK, Khrystyna MELNYK, Ivan KUKHAR

# THE INFLUENCE OF STRESS ON THE CORROSION PROCESSES OF Cr18Ni10Ti STEEL INTO LIQUID LEAD

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine 5, Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: ivankukhar96@gmail.com

### ABSTRACT

The heavy metals melts (Pb, Bi and its eutectic mixture) due to their properties are regarded as a cooling medium for fast reactors and subcritical hybrid systems managed by accelerator. The austenitic steel due to their performance properties are candidate materials for cooling systems of nuclear reactors of new generation. The main problem of using heavy metal melts is their high corrosive aggressiveness to the structural materials of cooling systems. As materials are exposed to the simultaneous action of the medium and a certain level of loads during operation, the negative effect of the liquid metal environment is increasing. The feature of corrosion behavior of austenitic Cr18Ni10Ti steel in liquid lead with oxygen concentration  $C_{IOIP6} \approx 5 \cdot 10^{-7}$  wt.% and applied loads of 35, 45 and 55 MPa at 550 °C at 1000 h exposure were investigated. It is established that the corrosive damages of the surface layers are inter-crystalline disposition, which is accompanied by the etching of the grain boundaries and the penetration of the melt into the matrix with the simultaneous dissolution of the main alloying elements Ni, Cr, Mn into the lead. It is established that the applied load causes changes of the structure in the first place of the surface layer, that is, with increasing of the load level the grain size in the surface layer increases, which increases the damage of the surface layers. Thus, the applied load changes the structure of both the surface layer and the matrix, and the impact on the surface layer is more intense.

KEY WORDS: leadalloy, austenitic steel, corrosion, applied load, corrosive damages.

#### ВСТУП

Сучасний розвиток техніки ставить перед наукою нові завдання, пов'язані з необхідністю забезпечити регламентовану довговічність машин і конструкцій, що експлуатуються в екстремальних умовах. За високих температур взаємодія матеріалів з робочим середовищем істотно посилюється й ускладнюється, що пов'язано з інтенсифікацією тих чи інших фізико-хімічних процесів [1]. При створенні новітніх ядерних енергетичних установок нового покоління одним з найважливіших етапів є вибір конструкційних матеріалів для них. Це обумовлено тим, що конструкційні матеріали таких енергетичних установок повинні володіти не тільки необхідними механічними характеристиками для забезпечення конструктивної міцності вузлів і елементів, але і задовольняти цілий ряд інших експлуатаційних вимог [2-4]. Механічні характеристики конструкційних матеріалів реакторних установок не повинні змінюватися в процесі тривалої експлуатації при високій температурі і в умовах зміни механічних навантажень, які діють на матеріал під час експлуатації. Розплави важких металів (Pb, Bi та їх евтектична суміш) завдяки своїм ядерним і теплофізичним властивостям є кандидатними охолоджувальними середовищами для реакторів на швидких нейтронах (типу БРЕСТ, СВБР, МБИР) і підкритичних гібридних систем, що керуються прискорювачем (Accelerator Driven Systems (ADS)) [5]. У порівнянні з паро-водяними системами охолодження теплофізичні, ядерні та фізико-хімічні властивості рідких металів дозволяють значно підвищити робочу температуру реактора без підняття тиску в

охолоджувальній системі, збільшити компактність активних зон конструкції, підвищити коефіцієнт корисної дії установки в цілому. У порівнянні з розплавами лужних металів (Li, Na, K) розплави важких металів володіють хімічною пасивністю до води, що дозволяє значно підвищити безпеку реактора з двоконтурною системою охолодження. Ключовою проблемою при використанні розплавів важких металів є їх висока корозійна агресивність по відношенню до конструкційних матеріалів охолоджувальних систем. Оскільки під час експлуатації матеріали піддаються одночасній дії середовища та певного рівня навантажень, то негативний вплив рідкометалевого середовища посилюється. Тому метою дослідження було оцінити вплив різного рівня прикладеного навантаження на корозійно-механічні властивості сталі аустенітного класу X18H10T.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували зразки зі сталі аустенітного класу X18H10T, вирізані з листового матеріалу завтовшки 1 mm. Для зняття напружень після приготування зразків їх відпалювали у вакуумі з пічним охолодженням за наступними режимом 1000 °C, 30 min.

При виготовленні шліфів зразки закріпляли в металевих струбцинах з подальшим шліфуванням та поліруванням на станку з наступною послідовністю зміни абразивного паперу та алмазних паст: N40 → N16 → N8 → M40 → M28 → M14 → AП-10/7 → AП-7/5 → AП-5/3 → AП-3/2. Травлення шліфів здійснювали реактивом: 1 об.ч. HF + 1 об.ч. HNO<sub>3</sub> + 3 об.ч. гліцерину.

Дослідження мікроструктури приповерхневих шарів і матриці сталі до і після випробувань здійснювали на «прямих» та «скісних» шліфах з використанням металографічного мікроскопу «Neophot-2», оснащеного камерою та комп'ютерною приставкою з фіксацією зображення у цифровому вигляді. Розподіл елементів, мікроструктуру та структуру приповерхневих шарів та матриці досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (Carl Zeiss AG – EVO 40 Series) з детектором для мікрорентгеноспектрального аналізу (EDX). Якісний характер розподілу елементів оцінювали по поверхні шліфів у вторинних та відбитих електронах методом сканування електронного пучка по площі 100×100 µm.

Для кращої взаємодії рідкометалевого середовища з поверхнею досліджуваної сталі проводили попереднє лудження зразків. Спочатку поверхня зразків оброблялась флюсом – FeCl<sub>3</sub> для зняття поверхневого оксидного шару, а далі наносили на поверхню свинець.

Корозійні випробування аустенітної сталі X18H10T проводили у розплаві свинцю з концентрацією кисню  $C_{[O]Pb} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ wt.}\%$  та рівнем прикладених напружень 35, 45 та 55 MPa при температурі 550 °C за експозиції 1000 h. Після витримок зразки вивільняли від розплаву за допомогою нагрівання у барокамері при 350 °C.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Однією з небезпечних властивостей розплавів свинцю є корозійна агресивність, що приводить до пошкодження поверхневих шарів сталей при тривалій експлуатації. Згідно термодинамічних розрахунків механізм корозійних процесів суттєво залежить від концентрації розчиненого у розплаві свинцю кисню. При концентраціях розчиненого кисню менше  $C_{O[Pb]} \approx 10^{-6} ... 10^{-7}$  wt. % превалюючими процесами, які визначають корозійне пошкодження, є розчинення таких легувальних елементів як Ni, Cr, Mn. Оскільки в реальних умовах експлуатації конструкції піддаються одночасній дії середовища та певного рівня навантажень, зроблена спроба оцінити вплив напружень на процеси корозії у розплавах свинцю. У зв'язку з цим оцінено особливості корозії аустенітної сталі X18H10T у свинцевих розплавах з концентрацією розчиненого кисню  $C_{O[Pb]} \approx 5x10^{-7}$  wt. % при температурі 550°C на базах 500 та1000 h без прикладеного навантаження, та вплив трьох рівнів напружень 35, 45 та 55 MPa при температурі 550°C на базі 1000 h.

Після витримки зразків зі сталі X18H10T у розплаві свинцю при температурі 550 °C без прикладання навантаження було показано, що зі збільшенням часу експозиції, структура матриці сталі X18H10T не змінюється, а лише спостерігаються пошкодження поверхневих шарів, що проявляється у розтравлюванні меж зерен, витравлюванні фрагментів зеренної структури та проникненні розплаву свинцю у глибину матриці [6]. Для сталі X18H10T характерним є те, що корозійні пошкодження відбуваються по межах зерен, оскільки вони є місцями скупчення дислокацій, які пришвидшують корозійні процеси. Після витримки 500 h, ймовірно, попередньо утворений оксидний шар піддається процесу розчинення, який супроводжується проникненням свинцю в матеріал, що було підтверджено даними мікрорентгеноспектрального аналізу [6]. Збільшення експозиції до 500 та 1000 h поряд з проникненням свинцю викликає розчинення легувальних елементів Cr, Ni, Mn у розплаві. Таким чином, отримані результати свідчать, що для аустенітної сталі у розплаві свинцю з низькою концентрацією розчиненого кисню процес корозії супроводжується розтравлюванням меж зерен з проникненням розплаву і одночасним розчиненням легувальних елементів Cr, Ni, Mn.

Під час досліджень особливостей корозії аустенітної сталі X18H10T у свинцевому розплаві з концентрацією розчиненого кисню  $C_{O[Pb]} \approx 5 \times 10^{-7}$  wt. % при температурі 550 °C за експозиції 1000 h, та трьох рівнів напружень 35, 45 та 55 МРа було встановлено, що прикладення навантаження викликає зміну структури в першу чергу приповерхневих шарів (рис. 1), а саме, збільшення розміру зерна при всіх досліджених рівнях навантажень (рис. 2).



Рис. 1. Вплив прикладеного напруження на зміну структури приповерхневого шару сталі X18H10T: a - 0 MPa, b - 35 MPa, c - 45 MPa, d - 55 MPa.





Рис. 2. Вплив напружень на розмір зерна у матриці (1) та приповерхневому шарі (2). Fig. 2. The impact of tension on the grain size of the matrix (1) and the surface layer (2).

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу представлено на рис. 3. Ввідмінностей у вмісті легувальних елементів у приповерхневому шарі аустенітної сталі X18H10T та у її матриці не виявлено для усіх рівнів прикладеного навантаження. Спостерігається лише зміна розміру зерна.

Отже, можна зробити припущення, що на ріст зерна у приповерхневому шарі впливають як напруження, так і адсорбційна дія розплаву свинцю.



|         | Area 1 | Area 2 | Area 3 |
|---------|--------|--------|--------|
| Element | Mass.% | Mass.% | Mass.% |
| 0       | 0.23   | 0.30   | 0.00   |
| Cr      | 19.00  | 18.90  | 19.03  |
| Mn      | 1.81   | 1.77   | 2.01   |
| Fe      | 71.34  | 71.09  | 71.19  |
| Ni      | 7.42   | 7.84   | 7.74   |
| Pb      | 0.20   | 0.10   | 0.03   |
| Total   | 100.00 |        |        |
|         | Area 1 | Area 2 | Area 3 |
| Element | Mass.% | Mass.% | Mass.% |
| 0       | 0.28   | 0.39   | 0.22   |
| Cr      | 18.81  | 18.88  | 18.71  |
| Mn      | 1.84   | 1.93   | 1.99   |
| Fe      | 71.30  | 71.31  | 71.10  |
| Ni      | 7.74   | 7.37   | 7.89   |
| Pb      | 0.03   | 0.11   | 0.09   |
| Total   | 100.00 |        |        |
|         | Area 1 | Area 2 | Area 3 |
| Element | Mass.% | Mass.% | Mass.% |
| 0       | 0.36   | 0.72   | 0.13   |
| Cr      | 18.85  | 18.74  | 18.90  |
| Mn      | 1.97   | 1.70   | 1.85   |
| Fe      | 70.84  | 71.01  | 71.04  |
| Ni      | 7.87   | 7.42   | 7.98   |
| Pb      | 0.12   | 0.41   | 0.11   |
| Total   | 100.00 |        |        |

Рис. 3. Вплив прикладеного напруження на зміну морфології приповерхневого шару та розподіл елементів сталі X18H10T після витримки у середовищі свинцю при 550 °C після 1000 h: *a* – 35 MPa, *b* – 45 MPa, *c* – 55 MPa.

Fig. 3. The influence of an applied tension nto change the morphology of the surface layer and distribution of elements of steel Cr18Ni10T after expose in the liquid lead at 550 °C after 1000 h: a - 35 MPa, b - 45 MPa, c - 55 MPa.

## висновки

За результатами досліджень було встановлено, що зі збільшенням рівня прикладеного напруження збільшується величина зерна у приповерхневому шарі. Проте не було відмічено розчинення легувальних елементів аустенітної сталі Х18Н10Т як у приповерхневому шарі так і в матриці зі збільшенням рівня прикладеного напруження. Отже, на зміну розміру зерна впливає лише рівень напружень, що виникають у приповерхневому шарі.

#### ЛІТЕРАТУРА

- George Y. LaiHigh-Temperature Corrosion and Materials Applications // ASM International. 2007. – P. 461.
- Dissolution and oxidation behaviour of various austenitic steels and Ni rich alloys in lead-bismuth eutectic at 520 °C / M. Roy, L. Martinelli, K. Ginestar, J. Favergeon, G. Moulin // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – P.153–163.
- Ferritic/martensitic steels overview of recent results / R. L. Klueh, D. S. Gelles, S. Jitsukawa et al. // J. Nucl. Mat. – 2002. – 307-311. – P. 455-465.
- Tsai, K.Y., Tsai, M.H., Yeh, J.W. Sluggish diffusion in CoCrFeMnNi high-entropy alloys // Acta Mater. - 2013. - V. 61. - P. 4887-4897.
- Сфімов О. В., Пилипенко М. М., Потаніна Т. В. та ін. Реактори і парогенератори енергоблоків AEC: схеми, процеси, матеріали, конструкції, моделі. – Харків: вид. ТОВ «Всправі» – 2017. – С. 420.
- 6. Fedirko, V.M., Kukhar, I.S., Mel'nyk, K.R.Influence of the Structural-Phase State of Chromium Steels on Their Corrosion in Lead Melts // Mat.Sci. 2019. V. 54. №4. P. 551–555.